Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Wilhelm Krumbhaar

aus **Hamburg.**

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipig, den 12. Mai 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. A. Sieverts

verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich stets mit Rat und Tat unterstützte.

Inhalt.

Seite

Einleitung 7

I. Apparatur und Meßmethode 8

1. Apparat 8

2. Gefäßmaterial 8

3. Öfen 10

4. Temperaturmessung 13

5. Herstellung der Gase 14

6. Meßmethode 15

II. Gaslöslichkeit in Metallen 17

1. Kupfer 17

2. Nickel 32

3. Eisen 37

4. Palladium 40

5. Silber 41

6. Indifferente Metalle 43

III. Gaslöslichkeit in Legierungen 45

1. Sauerstofflöslichkeit in Goldsilberlegierungen 45

2. Wasserstofflöslichkeit in Kupferlegierungen 47

Zusammenfassung 55

Anhang: Ausführliches Zahlenmaterial 59

Einleitung.

Über die Löslichkeit von Gasen in geschmolzenen Metallen liegen bisher fast nur qualitative Angaben vor; zuverlässige quantitative Bestimmungen sind mit Ausnahme der Untersuchungen über Silber-Sauerstoff nicht ausgeführt worden. Das von Sieverts und Hagenacker[1]) geprüfte System geschmolzenes Silber-Sauerstoff wurde weiter untersucht und im Anschluß daran die Absorption von Wasserstoff durch geschmolzenes Kupfer, Nickel, Eisen und Palladium, sowie die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in flüssigem Kupfer bestimmt. Zugleich wurden frühere Untersuchungen über das Gasaufnahmevermögen der festen Metalle[2]) erweitert. Gemessen wurde die Löslichkeit, ihre Abhängigkeit von Temperatur und Gasdruck, in einigen Fällen auch die beim Erstarren in dem Gase von dem Metall eingeschlossene Gasmenge.

Die Änderung der Wasserstofflöslichkeit im Kupfer durch Zusatz anderer, meist gegen Wasserstoff indifferenter Metalle, sowie die Löslichkeitsabnahme von Sauerstoff in geschmolzenem Silber infolge Goldzusatzes wurde an einer größeren Anzahl von Legierungen studiert. Zu dem Zwecke mußte das Gasabsorptionsvermögen der zugesetzten Metalle besonders geprüft werden. So wurde noch das Verhalten des Goldes gegen Sauerstoff und einer Reihe von Metallen gegen Wasserstoff in die Untersuchung gezogen.

Die Untersuchungsmethode war im wesentlichen die gleiche wie die von Sieverts und Hagenacker angewandte. Das Arbeiten bei den hohen Temperaturen bis zu 1700° bedingte jedoch verschiedene Änderungen in der Meßmethode und der Apparatur.

---

[1]) Z. physik. Chem. **68**, 115 (1909).

[2]) Ebenda **60**, 129 (1907).

I. Apparatur und Meßmethode.

1. Der Apparat.

Für die in der folgenden Arbeit ausgeführten Gaslöslichkeitsbestimmungen wurde der in Figur 1 abgebildete Apparat benutzt. Er diente bereits zur Untersuchung des Systems Silber-Sauerstoff[1]) und ist bei der Gelegenheit eingehend beschrieben worden. Hier folge deswegen nur eine kurze Erläuterung.

Der Apparat bestand im wesentlichen aus dem Reaktionsrohr R, einem elektrisch geheizten Ofen O, der Meßbürette M und einer Töplerschen Luftpumpe mit Vorrichtung zum Auffangen und Messen des abgepumpten Gases. Das zu untersuchende Metall befand sich in einem Schiffchen an dem geschlossenen Ende des horizontal liegenden Rohres R; der vor dem Schiffchen befindliche freie Hohlraum des Rohres war durch einen Porzellanstab ausgefüllt. An das vordere offene Rohrende war eine Glaskappe mit Marineleim gasdicht angekittet; sie wurde durch eine wasserdurchflossene Bleischlange gekühlt, um das Erweichen des Marineleims zu verhüten. Die Kühlung war so intensiv, daß das vordere Rohrende völlig kalt blieb, selbst wenn das Rohr in einer Entfernung von etwa 10 cm im Ofeninnern eine Temperatur von 1600° und mehr besaß. Eine mit der Kappe verschmolzene Kapillare führte zu den Hähnen H_1 und H_2. So war es möglich, das Rohrinnere entweder mit der Luftpumpe oder der Meßbürette in Verbindung zu setzen. Die Bürette konnte ihrerseits durch den Hahn H_3 mit der Gaszuleitung verbunden werden.

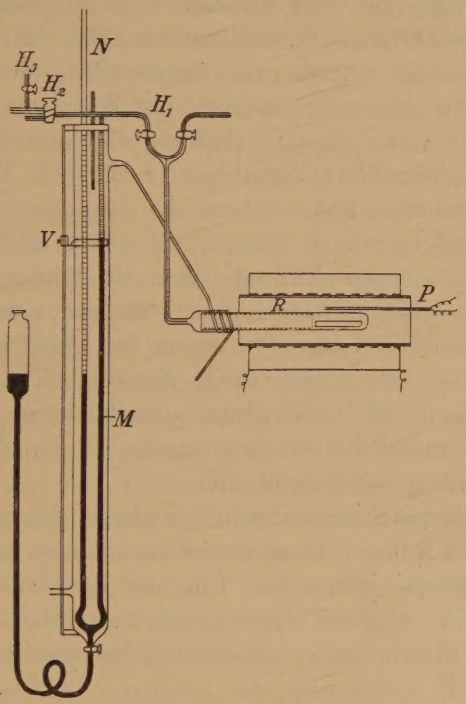
2. Das Gefäßmaterial.

Für die Bestimmung der Absorptionsfähigkeit der Metalle bei hohen Temperaturen ist das Gefäßmaterial von größter Bedeutung.

[1]) l. c.

Gasdichtigkeit und Schwerschmelzbarkeit sind die Faktoren, auf die es hier ankommt.

Für Temperaturen bis 1300° und 1400° bewährten sich Porzellanrohre der Berliner Porzellanmanufaktur gut. Sie waren innen unglasiert, außen glasiert, hatten eine Länge von 300 mm, einen äußeren Durchmesser von 20 mm und eine lichte Weite von 16 mm. Die dazu gelieferten Stäbe zum Ausfüllen des Rohrinneren waren aus derselben Masse gefertigt und mit Rillen versehen, um das Gas



Figur 1.[1])

leichter passieren zu lassen. Die Rohre hielten bei 1300° noch völlige Luftleere aus. Die Glasur wurde nach stundenlangem Erhitzen bei 1200—1300° zwar blättrig, die Gasdichtigkeit litt darunter jedoch nicht; im Gegenteil schien es, als wenn durch längeres Erhitzen das Rohr sich dicht brannte. Gegen 1500° erweichten die Rohre und waren deswegen für höhere Hitzegrade ungeeignet.

Die ebenfalls in der Berliner Manufaktur hergestellten Rohre aus Marquardtscher Masse sind zwar sehr schwer schmelzbar, erfüllten

[1]) Sieverts u. Hagenacker, Ztschr. f. physik. Chem. **68**, 115 (1909).

aber die andere Bedingung der Gasdichtigkeit in keiner Weise. Die Rohre waren oft schon in der Kälte nicht dicht, viel weniger noch in der Hitze.

Als recht brauchbar für Versuche bis etwa 1650° erwiesen sich unglasierte Rohre aus einer weißen Biskuitmasse der Meißener Porzellanmanufaktur. Sie hatten eine Länge von 35 cm, einen äußeren Durchmesser von 2 cm und eine etwas geringere Wandstärke als die Berliner Rohre. Sie hielten Luftleere bei 1400° längere Zeit aus; bei 1500° ertrugen sie noch Druckunterschiede von 500 mm Hg, bei 1600° noch Differenzen von 250 mm Hg; bei Überschreitung dieser Druckgrenzen wurden sie eingedrückt. Vergrößerung der Wandstärke wird sehr wahrscheinlich die Widerstandsfähigkeit der Rohre erhöhen. Unter gleichem äußeren und inneren Druck waren Versuche noch bei 1650° ausführbar. Schon bei 1500° schwärzte sich die Oberfläche der Rohre infolge der Einwirkung von Ofengasen und überzog sich mit einer Glasur, bei 1650° bildeten sich nach einiger Zeit warzenartige Auftreibungen; sie führten schließlich zu Undichtigkeiten, während Rohre, die im übrigen tadelfrei waren, bis 1600° stets gasdicht blieben. In einem bei 1500° mit Wasserstoff ausgeführten Leerversuch diffundierte das Gas nicht merklich. Bei 1700° erweichte die Meißener Masse schließlich; in einem Versuch, der bis 1700° ausgedehnt wurde, verschmolz der das Innere ausfüllende Stab völlig mit dem Rohre.

Die verwendeten Stäbe und Schiffchen bestanden aus dem gleichen Material wie die Rohre. In einigen Fällen wurden auch Schiffe aus gebrannter Magnesia gebraucht. Um hier das bei ungleichartigem Material so leicht mögliche Verschmelzen zu verhindern, wurde etwas pulverförmiges Aluminiumoxyd zwischen Schiffchen und Rohrwandung gebracht.

3. Die Öfen.

Das Reaktionsrohr wurde in allen Fällen elektrisch geheizt. Temperaturen bis zu 1300° erreichte man mit einem Platinwiderstandsofen von Heraeus, höhere Hitzegrade durch einen neu konstruierten Kurzschlußofen aus Silundum.

Die heißeste Stelle des Platinwiderstandsofens lag etwa in der Mitte des 30 cm langen Heizkörpers; bei der geringen Länge des Ofenraums war eine Strecke völlig konstanter Temperatur nicht vorhanden. Für die Gaslöslichkeitsbestimmungen war die Temperatur immerhin ausreichend definiert. Das mit dem Le Chatelier-Pyrometer

gemessene Temperaturgefälle betrug von der Mitte des Ofens nach den Enden zu 20—25° über eine Strecke von je 8 cm, und 5—10° über je 4 cm, die im allgemeinen nur in Betracht kamen.

Bei dem Zusammensetzen des Apparates für die verschiedenen Versuche war es nicht möglich, die Lötstelle des Thermoelementes jedesmal an genau dieselbe Stelle zu legen, sodaß hierdurch geringe Temperaturverschiebungen eintraten. Der Stromverbrauch des Ofens belief sich bei 60—80 Volt Spannung, auf 15 bis 20 Ampère.

Zur Erzielung höherer Wärmegrade fand der von Lummer und Pringsheim[1]) beschriebene Kohlekurzschlußofen in senkrechter Montierung für einige Versuche Verwendung. Er besteht im wesentlichen aus einem ausreichend mit Wärmeschutz versehenen Kohlerohr, das zwischen starken kupfernen Klemmen, den Stromzuleitungen, eingespannt ist. Für Versuche über die Widerstandsfähigkeit des Gefäßmaterials bei hohen Temperaturen leistete er uns gute Dienste.

Für die eigentlichen Löslichkeitsbestimmungen konstruierten wir einen neuen Kurzschlußofen aus Silundum.[2]) Das Material wird durch Erhitzen von Kohle in Quarzsand hergestellt. Die Kohle nimmt dabei Silicium auf und geht in eine dem Carborund ähnliche Masse über. Sie büßt durch die Silicierung ihre Leitfähigkeit nicht ein, wird aber sehr schwer verbrennlich. Ganz unverbrennbar ist das Silundum nicht; in einem über 1500° erhitzten Silundumrohr beobachteten wir bei Luftzutritt stets dicke weiße Nebel von Siliciumdioxyd; bei höherer Temperatur wird die Nebelbildung intensiver und wenn man den elektrischen Lichtbogen zwischen Silundumstücken übergehen läßt, verdampft das Material und verbrennt an der Luft mit Flamme unter Bildung von weißem Rauch und großen Flocken von Kieselsäure.

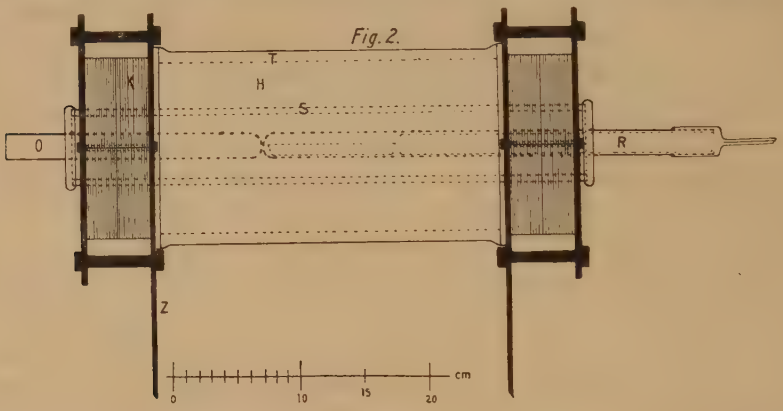
Eine Reihe von Versuchen mit dem neuen Material, das uns in Form von Röhren mit 56 mm äußerem und 48 mm innerem Durchmesser zur Verfügung stand, führte zu einem für Temperaturen bis 1700° brauchbaren Ofen. Die Figuren 2 und 3 zeigen ihn in Seiten- und Vorderansicht; die Maße sind aus der Zeichnung zu entnehmen. Das Silundumrohr *S* ist an seinen Enden in mehrere Paare halbkreisförmig ausgeschnittener Elementenkohlen[3]) *K* eingespannt, die durch starken Bindedraht *D* zusammengehalten werden. Die Berührungszone zwischen Kohle und Silundum ist durch ein

[1]) Verh. d. d. phys. Ges. **5**, 1 (1903).

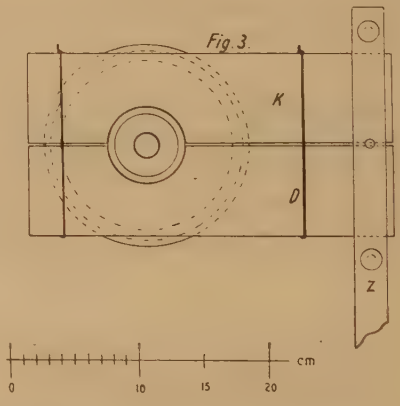
[2]) Chem.-Ztg. **32**, 1104 (1908); Ztschr. f. Elektrochemie **15**, 725 (1909).

[3]) Geliefert von C. Conradty, Nürnberg.

Gemisch von Graphit und Holzteer verschmiert. Die als Zuleitung dienenden Kohlen tragen an ihren Enden die fest angeschraubten Kupferschienen Z; die Schienen sind schwach versilbert, wodurch die Oxydation sehr wirksam verhindert wird. Der Kontakt mit der



Kohle ist auch hier durch ein Gemisch aus Holzteer und Graphit verbessert. An das untere Ende der Kupferklemme sind die Polschuhe der Zuleitungskabel angeschlossen. Das Silundumheizrohr ist von einem weiteren Tonzylinder T umgeben, der Hohlraum H zwischen beiden mit „amorphem Karborundum“ [1]) ausgefüllt. Um eine weitere Wärmeisolation zu erreichen, ist der Tonzylinder mit Asbest umwickelt und der ganze Ofen schließlich in Ziegelsteine eingebaut. In das Heizrohr ragt von der einen Seite das Reaktionsrohr R hinein, das im übrigen genau so angeordnet ist wie in Figur 1. Von der anderen Seite ist das vorn offene, hinten geschlossene Rohr O eingeführt; es dient der optischen Temperaturmessung. Beide Rohre wurden zunächst mit runden Pappscheiben eingesetzt, der Raum zwischen Porzellan- und Silundumrohr dann mit Chamottemörtel verschmiert. Beim Anheizen verbrannten die



[1]) Bezugsquelle für Karborundum und Silundum: G. m. b. H. Prometheus-Bockenheim b. Frankfurt a. M.

Pappscheiben, während die Chamotte erhärtete. Der Stromverbrauch des eben beschriebenen Ofens für bestimmte Temperaturen wechselte mit der Erhitzungsdauer und zahlreichen anderen Faktoren, unter denen der Übergangswiderstand zwischen Kohle und Silundum die Hauptrolle spielte. Durchschnittlich waren zur Erreichung von 1200° 100 Ampère, von 1400° 150 Ampère und von 1600° 200 Ampère erforderlich. Die Spannung schwankte dabei zwischen 12 und 20 Volt. Der verwendete Gleichstrom wurde von einem Motorgenerator geliefert, der den Strom von 220 Volt in niedrig gespannten Strom von hoher Ampèrezahl umsetzte. Die Regulierung wurde nicht durch einen Vorschaltwiderstand, sondern am Erregerstrom der Maschine selbst bewirkt.

4. Die Temperaturmessung.

Für die Temperaturmessung kamen zwei Methoden in Anwendung: die thermoelektrische bis 1400° und die optische für Temperaturen über 1400°. Zur Feststellung der Temperatur auf elektrischem Wege dienten zwei Le Chatelier-Pyrometer; das erste war beim Schmelzpunkt des Antimons und des Silbers, das zweite außer beim Schmelzpunkt des Antimons nach der Drahtmethode beim Goldschmelzpunkt geeicht. Das Ergebnis der Eichung war folgendes:

1. Pyrometer:

Schmelzpunkt des Ag bei Ausschluß von Luft:
942° statt 962°.
Schmelzpunkt des Sb: 618° statt 631°.

2. Pyrometer:

Schmelzpunkt des Au: 1044° statt 1064°.
Schmelzpunkt des Sb: 611° statt 631°.

Unter der Voraussetzung, daß die Abweichungen linear mit der Temperatur wachsen, ergaben sich aus diesen Daten in bekannter Weise die an den Ablesungen anzubringenden Korrektionen. Sämtliche Temperaturangaben der vorliegenden Arbeit sind bereits korrigiert. Die verwendeten Thermoelemente waren zur Messung von Temperaturen bis 1600° bestimmt. Bei längerem Erhitzen über 1400° versagten sie jedoch regelmäßig. Die Drähte wurden an den heißesten Stellen sehr bald so brüchig, daß sie bei der geringsten Erschütterung zerrissen. Das Brüchigwerden war auch dadurch nicht zu verhindern, daß man Stickstoff oder Luft durch das Pyro-

meterschutzrohr leitete und so die Einwirkung aller schädlichen Gase ausschloß.

Höhere Wärmegrade wurden deswegen auf optischem Wege mit Hilfe eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Wanner Pyrometers[1]) gemessen. Der in einem Stativ befestigte Apparat wurde in einer Entfernung von 25 cm von dem hinteren Ofenende aufgestellt; gegen Wärmestrahlung waren Apparat und Beobachter durch einen Aluminiumschirm geschützt. Direktes Visieren in den Ofenraum führte zu falschen Resultaten, weil der das Silundumrohr erfüllende Siliciumdioxydnebel einen großen Teil der Strahlung absorbierte. Deswegen wurde das Rohr *O* (vergl. Fig. 2) eingeführt und das Pyrometer auf dessen hintere Wand eingestellt. An gewissen Anzeichen im Verlauf der Gasabsorption ließ sich der Schmelzpunkt der Metalle sehr deutlich erkennen. Der Schmelzpunkt des Nickels, Eisens, Palladiums wurde so zu 1450°, 1510° und 1550° gefunden; die Werte stehen mit den neuesten Bestimmungen[2]) sehr gut im Einklang. Damit war eine Eichung auch des optischen Pyrometers ausgeführt.

5. Die Herstellung der Gase.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt und zur Reinigung über erhitztes Kupfer, festes Ätzkali und Phosphorpentoxyd geleitet.

Der Stickstoff wurde durch Erhitzen einer Lösung von 2 Teilen Ammoniumsulfat, 1 Teil Natriumnitrit und 1 Teil Kaliumchromat dargestellt[3]) und ebenso wie der Wasserstoff vor der Verwendung gereinigt.

Reinen Sauerstoff erhielt man durch Erhitzen von Kaliumpermanganat und Leiten des durch Watte filtrierten Gases über festes Ätzkali und Phosphorpentoxyd. Schwefeldioxyd wurde einer von Kahlbaum bezogenen Bombe mit dem verflüssigten Gase entnommen und durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Kohlenoxyd erhielten wir aus Natriumformiat und Schwefelsäure und reinigten es durch Pyrogallolkalilauge, festes Ätzkali und Phosphorpentoxyd.

Kohlendioxyd wurde im Kippschen Apparat aus ausgekochtem Marmor und Salzsäure entwickelt und wie die übrigen Gase getrocknet.

---

[1]) Geliefert von Dr. R. Hase, Hannover.

[2]) Siehe Guertler, Metallographie I, 70 (1909).

[3]) Nach v. Knorre, Chem. Industr. **25**, 531 (1903).

6. Die Meßmethode.

Die früher angewandte volumetrische Meßmethode konnte nicht ohne weiteres benutzt werden. Sieverts und Hagenacker maßen ein bestimmtes Gasvolumen in der Bürette ab, evakuierten das Reaktionsrohr und stellten Verbindung zwischen beiden her. Nachdem sich das Quecksilberniveau in der Meßbürette konstant eingestellt hatte, wurde das im Reaktionsrohre befindliche Gas abgepumpt und gemessen. Durch Vergleich der abgepumpten Gasmenge mit dem ursprünglich und nach Beendigung des Versuchs in der Bürette vorhandenen Gasquantum wurde eine Kontrolle ausgeführt. Als im Reaktionsrohr frei und absorbiert vorhandene Gasmenge wurde die Differenz der zu Anfang und zum Schluß des Versuchs in der Bürette befindlichen Gasvolumina angesehen. Eine derartige Berechnung war aber nur noch für Versuche möglich, in denen sich das Gasvolum schließlich nicht mehr änderte. Über 1000° konnte jedoch niemals konstante Einstellung erzielt werden. Nach Einstellung des Gleichgewichts ging das Niveau in der Meßbürette stetig zurück; dabei verschwand Gas aus dem System. Bei der Kontrolle ergab sich stets ein Verlust etwa von der Größe der beobachteten Volumabnahme. Von dem Rückgange und dem damit verbundenen Gasverluste machte man die Resultate in folgender Weise unabhängig. In der Meßbürette wurde ein bestimmtes Gasvolumen abgemessen und die Verbindung mit dem evakuierten Reaktionsrohre hergestellt, das während des Versuchs auf konstanter Temperatur erhalten wurde. Nur in den Fällen, in denen es nicht möglich war, das Rohr bei dem gewünschten Hitzegrade zu evakuieren, wurde das Gas bei niederer Temperatur eingelassen und dann weiter erhitzt. Der Verlauf der Absorption wurde an dem Gange des Quecksilberniveaus verfolgt und der Versuch durch Schließen des Hahnes zwischen Bürette und Reaktionsrohr abgebrochen, sobald der Rückgang auf einen konstanten Betrag gesunken war. Zugleich wurde zur Pumpe geöffnet und rasch abgepumpt, sodaß kein Gas mehr verschwinden konnte. War das sofortige Öffnen zum Vakuum der hohen Temperatur wegen nicht möglich, so ließ man zunächst möglichst rasch auf 1200—1300° abkühlen. Die Menge des abgepumpten Gases wurde als das Volumen angesehen, das nach Einstellung des Gleichgewichts im Reaktionsrohr frei und im Metall absorbiert vorhanden war. Die im Rohr frei befindliche Gasmenge wurde mit Hilfe eines indifferenten Vergleichsgases, des Stickstoffs, ermittelt; der Nachweis, daß Stickstoff nicht gelöst wird, mußte in jedem Falle besonders geführt werden.

Wo das Erhitzen mit Stickstoff auf höhere Temperaturen nicht angängig war, wurden die Werte für höhere Wärmegrade aus den für die niederen Temperaturen bestimmten Volumina extrapoliert. Die Differenz zwischen der abgepumpten Gasmenge und dem aus dem Stickstoffversuch abgeleiteten freien Volumen ergab das absorbierte Gasquantum. Versuche unter verschiedenem Druck konnten leicht durch entsprechendes Heben und Senken des Niveaugefäßes ausgeführt werden. Die Endeinstellung wurde nach Schließen des Hahnes zum Reaktionsrohre hin bei Atmosphärendruck abgelesen; war das nicht möglich, weil das Quecksilber bis in die Kapillare hinaufstieg, so mußte die Reduktion auf normalen Druck durch Rechnung vorgenommen werden. Die bei verschiedenen Drucken im Rohre frei vorhandenen Gasmengen lassen sich nach dem Boyle-Mariottschen Gesetz aus dem Werte für den beim Stickstoffversuch herrschenden Druck berechnen.[1])

Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Gasvolumina sind sämtlich auf 0° und einen Gasdruck von 760 mm Quecksilbersäule reduziert.

[1]) Sieverts u. Hagenacker, Ztschr. f. physik. Chem. **68**, 122 (1909).

II. Über die Gaslöslichkeit in Metallen.

1. Kupfer und Gase.

Die ältesten Beobachtungen über Gaslöslichkeit in geschmolzenem Kupfer knüpfen an die technischen Prozesse der Kupferraffination und Kupfergießerei an; tatsächlich spielen Gasabsorptionen hierbei eine große Rolle.

Lucas[1]) beobachtete beim Erstarren von Kupfergüssen ähnliche Spratzerscheinungen wie beim Silber und führte sie auf das Entweichen von Sauerstoff zurück. Diese zweifellos nicht zutreffende Erklärung wurde später auch von Marchand und Scheerer[2]) und von Stölzel[3]) herangezogen.

Bei der Raffination schwefelhaltigen Kupfers tritt gegen Ende die sogenannte Brat- oder Reaktionsperiode auf: das flüssige Metall fängt an zu sieden und zu spritzen. Die Erklärung hierfür lieferte Böttcher;[4]) er wies nach, daß sich in der Schmelze aus Kupferoxydul und Sulfür Schwefeldioxyd bildet und daß das Gas aus dem flüssigen Metall unter den genannten Erscheinungen entweicht. Um den Rest des Schwefeldioxyds aus dem Bade auszutreiben, führte Böttcher das „Polen" ein. Das flüssige Metall wird dabei mit frischen Baumstämmen umgerührt; die sich entwickelnden Gase, die „Polgase", lösen sich zum Teil im Kupfer und bewirken die Raffination; als Polgase kommen in Betracht: Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Beim Gießen von Kupfer beobachtet man oft ein Spratzen und Steigen des Metalls; als Grund hierfür gab man das Entweichen von Polgasen und insbesondere von Kohlenoxyd an. Die ältesten Untersuchungen über diesen Gegenstand stammen von Dick;[5]) er

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [1] **12,** 402 (1819).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. **27,** 193 (1842).
[3]) Dinglers Pol. Journ. **154,** 192 (1859).
[4]) Wagn. J. B. 1876, 189—191.
[5]) Dinglers Polyt. Journ. **146,** 207 (1856).

stellte fest, daß unter Kohle, also in einer Kohlenoxydatmosphäre geschmolzenes reines Elektrolytkupfer völlig dicht erstarrt und das hohe spezifische Gewicht von 8,95 aufweist. Seine Beobachtungen wurden durch systematische Untersuchungen von Russel und Matthiessen[1]) und ferner von Stölzel[2]) bestätigt; aus ihren Versuchen leiteten die genannten Forscher übereinstimmend eine Unlöslichkeit von Kohlenoxyd im Kupfer ab; sie machten zugleich sämtlich die Beobachtung, daß man poröse Gußstücke erhält, wenn man das in Kohlenoxyd geschmolzene Kupfer an der Luft gießt. Welche Rolle hierbei der Luftsauerstoff spielt, bleibt noch aufzuklären.

Den erwähnten Angaben steht eine Reihe anderer Beobachtungen gegenüber, die auf eine Löslichkeit von Kohlenoxyd in Kupfer deuten. Caron[3]) fand, daß Kupfer im Kohlenoxyd ebenso spratzt wie im Wasserstoff. Stein[4]) erhitzte festes Kupfer im Vakuum und erhielt ein Gas, das er spektralanalytisch als Kohlenoxyd und Wasserstoff erkannte. Hampe[5]) stellte fest, daß in Kohlenoxyd erstarrtes Kupfer eine äußerst kleinblasige Struktur und geringe Dichte zeigte. Auch Stahl ist der Ansicht, daß Kohlenoxyd in Kupfer löslich ist und daß es während der Zähpolperiode eine Hauptursache für die Dichtigkeitsabnahme der Raffinade ist.

Von den übrigen Polgasen ist in erster Linie der Wasserstoff zu erwähnen. Caron[6]) beobachtete, daß geschmolzenes Kupfer Wasserstoff löst und ihn beim Erstarren wieder abgibt; zugleich bemerkte er, daß das in einem glasierten Porzellanschiff geschmolzene Kupfer beim Erkalten im Wasserstoff spratzt, während es dicht bleibt in einem Schiffchen aus Kalk oder Retortengraphit. Hampe[7]) bestätigte die Löslichkeit von Wasserstoff im Kupfer. Er beobachtete ferner, daß sich Kohlendioxyd und Wasserdampf nicht im Kupfer auflösen, und daß die Kohlenwasserstoffe sich in Berührung mit flüssigem Kupfer zersetzen.[8]) Das Verhalten des Stickstoffs gegen Kupfer blieb unklar.[9])

---

[1]) Ebenda, **164,** 438 (1862).

[2]) loc. cit.

[3]) Dinglers Polyt. Journ. **183,** 384 (1867); Compt. rend. LXIII, 1129 (1866).

[4]) Berg- und hüttenm. Ztg. **40,** 235 (1881).

[5]) Z. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1873, 218; 1874, 132; ref. Wagn. J. B. 1874, 310.

[6]) loc. cit.

[7]) loc. cit.

[8]) Chem.-Ztg. **17,** 1692 (1893).

[9]) Stahl, Metallurgie **4,** 769 (1907).

In einer Reihe von Arbeiten hat sich Stahl[4]) mit dem Verhalten des Kupfers gegen Polgase beschäftigt. Er schließt sich den Ergebnissen Hampes an und stellt zum ersten Male fest, daß die Gasabsorption „mit steigender Temperatur und mit steigender Reinheit des Metalls bis zu einem gewissen Grade zunimmt".

Die vorstehende Übersicht über die bisherige Literatur läßt erkennen, daß es sich nur um qualitative Angaben handelt. Die Aufgabe des folgenden Abschnittes ist es, die Gasabsorption einer quantitativen Prüfung zu unterziehen. Das für die Versuche benutzte Metall war das reinste Elektrolytkupfer des Handels[5]) und wurde vor einer Versuchsreihe stets durch Erhitzen mit Wasserstoff völlig von Oxydul befreit.

Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Kupfer.

Mit dem im ersten Teil beschriebenen Apparate wurde die Einwirkung von Sauerstoff auf geschmolzenes Kupfer geprüft. 0,2 g Kupfer wurden in dem evakuierten Reaktionsrohre über den Schmelzpunkt auf 1200° erhitzt und Sauerstoff aus der Meßbürette zugelassen. Das geschmolzene Metall oxydierte sich in Berührung mit dem Sauerstoff augenblicklich; das Quecksilberniveau in der Bürette ging dauernd zurück. Als nach einer halben Stunde der Versuch abgebrochen wurde, waren bereits 28,6 ccm Sauerstoff verbraucht; wie die Rechnung ergibt, mußte sich schon das gesamte Kupfer in Oxydul, ein Teil auch in Oxyd verwandelt haben. Der Versuch ist so verlaufen, wie sich aus den Dissoziationsdrucken des Kupferoxyds und Oxyduls vorhersagen läßt.

Versuche mit Stickstoff in dem angeführten Apparat bewiesen seine völlige Unlöslichkeit in Kupfer. Durch Steigern der Temperatur nahm das Gasvolumen dauernd regelmäßig zu; beim Schmelzpunkt trat keinerlei Unstetigkeit in der thermischen Ausdehnung auf. Der Stickstoff konnte also für die Versuche mit Kupfer zur Bestimmung des frei im Rohre vorhandenen Gases dienen.

Als ebenso unlöslich erwies sich Kohlendioxyd; in der thermischen Ausdehnung des mit dem Gase beschickten Systems zeigte sich beim Kupferschmelzpunkt keine plötzliche Unregelmäßigkeit; außerdem

[4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. **45,** 413 (1886); **48,** 323 (1889); **49,** 127 (1890); **52,** 19 (1893); **60, 77** (1901).

[5]) Bezogen von der Elmore A.-G. in Schladern a. Sieg in Form eines Drehspanes und einer zylindrischen Stange von 9 mm Durchmesser.

war das vom Rohre gefaßte Gasvolum dem des Stickstoffversuchs völlig gleich.

Untersuchungen über Kupfer-Kohlenoxyd (Anhang: Versuchsreihe 1) führten im Widerspruch mit vielen Literaturangaben zu demselben negativen Resultate wie die Versuche mit N_2 und CO_2; es waren keinerlei Anzeichen gegenseitiger Einwirkung zu beobachten. Beim Schmelzpunkt war keine sprungweise Änderung in der thermischen Ausdehnung des Gases zu bemerken; bei jeder Temperatur bis zu 1500° stellte sich das Niveau in der Bürette konstant ein, ganz entsprechend dem Stickstoffversuch. Eine Reaktion zwischen Kupfer und Kohlenoxyd lag also hier nicht vor, ebensowenig aber eine Absorption; denn die sich für die gelöste Gasmenge ergebenden Werte blieben innerhalb der Versuchsfehlergrenzen. Das im Kohlenoxyd erstarrte Metall war völlig dicht und hatte ein sehr hohes spezifisches Gewicht;[1]) beim Erhitzen im Vakuum ließ sich kein Gas austreiben. Die Annahme, daß ein geringer Nickelgehalt des Kupfers die Aufnahme von Kohlenoxyd bewirkt, bestätigte sich nicht. Eine Kupferprobe mit 0,3 % Nickel[2]) verhielt sich gegenüber Kohlenoxyd ebenso indifferent wie das reine Metall.

Wasserstoff und Kupfer.

Deutliche Löslichkeit, die den eben besprochenen Gasen abgeht, zeichnet den Wasserstoff aus; das System Kupfer-Wasserstoff konnte deswegen mit Erfolg eingehend untersucht werden (Anhang: Versuchsreihe 2).

Um die Caronschen Angaben über das Spratzen des Kupfers nachzuprüfen, ließen wir im porösen Magnesiaschiffe geschmolzenes Kupfer im Wasserstoff erkalten; das aus dem Rohr herausgenommene Metall ließ keinerlei Spratzerscheinungen erkennen. In einem zweiten Versuch erstarrte das Kupfer im glasierten Porzellanschiff. Der Regulus zeigte jetzt ein ganz anderes Aussehen; das Kupfer hatte gespratzt, an der Oberfläche befanden sich Unebenheiten, das Innere und die Unterseite des Metalls war mit großen Hohlräumen durchsetzt. Die Erscheinung hat wahrscheinlich folgenden Grund: der Wasserstoff kann beim Erstarren des Kupfers im Magnesiaschiffchen nach allen Seiten durch die poröse Wand entweichen; in dem für Gase un-

[1]) Herr Edgar Bergner bestimmte das spezifische Gewicht zu 8,95. Vergl. auch oben die Arbeiten von Dick, Stölzel und Russel u. Matthiessen.

[2]) Vergl. Stahl, Metallurgie **6**, Heft 19 (1909).

durchlässigen glasierten Porzellanschiff dagegen ist die Gasabgabe auf die Oberfläche beschränkt, und infolge der Zähigkeit des geschmolzenen Kupfers bleiben die Gasblasen auf der Unterseite und im Innern des Regulus.

In einem anderen Versuch wurde der Verlauf der Absorption von Wasserstoff durch Kupfer an dem Gange des Quecksilberniveaus in der Meßbürette verfolgt. Das Metall, etwa 30 g, befand sich in einem 9 cm langen Magnesiaschiffchen und wurde zunächst durch Wasserstoff reduziert. Das gebildete Wasser wurde entfernt und bei etwa 800° Wasserstoff zugelassen. Bei Temperatursteigerung dehnte sich das Gas aus, infolge einer beginnenden Absorption jedoch weniger als in dem Stickstoffversuch. Gegen 1100° begann das Niveau in der Bürette rasch zurückzugehen, das schmelzende Kupfer absorbierte energisch den Wasserstoff. Bei fernerem Erhitzen über den Schmelzpunkt stieg das Quecksilberniveau dauernd weiter, die Absorption überwog die thermische Ausdehnung. Bei 1200° wurde der Hahn zur Bürette geschlossen und zur Pumpe geöffnet: der gelöste Wasserstoff entwich aus dem zähflüssigen Kupfer und erschütterte dabei deutlich merkbar das ganze System. Durch Abpumpen gelang es, sämtliches Gas aus dem flüssigen Metall zu entfernen.

In einem ähnlichen Versuch ließen wir das Kupfer im Wasserstoff bis auf Zimmertemperatur erkalten und öffneten erst jetzt zum Vakuum. Nun war es nicht möglich, alles Gas aus dem Metall abzupumpen; ein Teil wurde zurückgehalten und erst beim Erhitzen auf etwa 800°, also noch unterhalb des Schmelzpunktes, wieder abgegeben. Die zurückgehaltene Gasmenge vermag wahrscheinlich wegen der äußerst geringen Diffusionsgeschwindigkeit bei niederer Temperatur nicht zu entweichen. Eine Messung ergab, daß unter den gewählten Bedingungen 20% des bei 1100° gelösten Gasvolumens derartig eingeschlossen werden. Die Menge ist sicher von der Abkühlungsgeschwindigkeit und von der Größe der Metalloberfläche abhängig.

Die Absorption von Wasserstoff durch Kupfer vollzog sich im Augenblick der ersten Berührung sehr rasch und verlief mit der Annäherung an den Gleichgewichtszustand mit abnehmender Geschwindigkeit. Bei 1100° war das Gleichgewicht stets nach 20 Minuten erreicht, in noch kürzerer Zeit bei höherer Temperatur. Die Einstellung veranschaulicht folgender bei 1123° ausgeführter Versuch:

Zeit nach Beginn des Versuches in Minuten	Einstellung in der Meßbürette, ccm	
2	10,00	0,64
7	9,36	0,33
12	9,03	0,18
17	8,85	0,18
22	8,67	

Nach 20 Minuten war der Rückgang in 5 Minuten auf einen konstanten Betrag gesunken, eine feste Einstellung war jedoch nicht zu erreichen. Wie bereits erläutert, wurde deswegen die abgepumpte Gasmenge als das Volumen angesehen, das im Rohre frei und im Metall absorbiert vorhanden war. Die Größe des Rückganges und damit auch die Versuchsdauer ist auf den Wert ohne Einfluß, wie aus nachstehenden Versuchen hervorgeht:

Versuchsdauer in Minuten	Verlust	Abgepumpte Gasmenge
20	0,96	11,08
40	1,42	10,97

Die Gründe für die Volumabnahme nach Einstellung des Gleichgewichts sind zum Teil in einer Diffusion des Wasserstoffs durch die Rohrwandungen zu suchen; einige Leerversuche deuteten darauf hin, in denen ständig Wasserstoff verschwand. Während der Versuche beobachteten wir, daß das Rohr sich allmählich dicht brannte; als Beleg sei folgende Zusammenstellung angeführt: Temp. = 1250°.

Größe des Rückganges in 1 Stunde	Nach Erhitzungsdauer von
0,55 ccm	120 Min.
0,28 „	210 „
0,15 „	530 „

Die dem Rückgange entsprechende Gasmenge war tatsächlich aus dem System verschwunden; denn bei der Kontrolle ergab sich ein entsprechender Verlust.

Die Diffusion vermag den Rückgang des Quecksilberniveaus jedoch nicht völlig zu erklären; denn in den mit Metall ausgeführten Versuchen war er nach Einstellung des Gleichgewichts stets größer als in den Leerversuchen. Reduktion konnte hier nicht vorliegen, da das Kupfer bereits längere Zeit mit Wasserstoff bei hoher Temperatur vorbehandelt war. Vielleicht waren langsam verlaufende Reaktionen zwischen Metall und Gefäßwand, die unter Wasserstoffverbrauch vor

sich gingen, die Ursache. Der Porzellanstab im Inneren des Rohres und die innere Rohrwandung überzog sich mit einer roten Schicht, für deren Bildung das Vorhandensein von Wasserstoff wesentlich war; bei Anwendung anderer Gase wie Schwefeldioxyd blieb der Stab und das Rohrinnere völlig weiß. Wurden glasierte Porzellanschiffchen benutzt, so verriet sich die Einwirkung des Kupfers an der Bildung einer schön roten, leicht schmelzbaren Glasur.

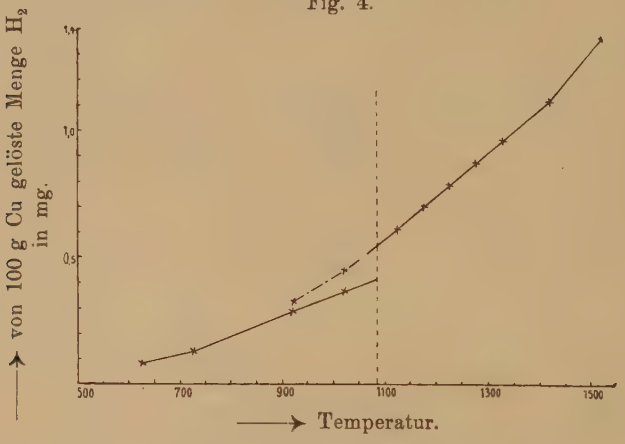
Nach den beschriebenen orientierenden Vorversuchen konnte die interessante Frage nach dem Einfluß von Temperatur und Druck auf die Gaslöslichkeit studiert werden. Zu dem Zwecke stellten wir zunächst bei bestimmten konstanten Temperaturen, aufsteigend von 100° zu 100° oder 50° zu 50°, die gelöste Menge Wasserstoff fest. Das feste Kupfer ergab für 919° und 1021° Werte, die sich an die bereits von Sieverts und P. Beckmann (l. c.) bei 725° und 623° bestimmten Zahlen gut anschließen. Das flüssige Metall wurde in Abständen von 50° bis 1327° mit dem Platinwiderstandsofen untersucht, mit Hilfe des Silundumofens wurden die Bestimmungen im geschmolzenen Metall bis 1520° ausgedehnt. Die beiden letzten Versuche bei 1420° und 1520° waren die einzigen, bei denen über 1300° noch die thermoelektrische Temperaturmessung zur Verwendung kam. Die so gefundenen Zahlen schlossen sich an die mit dem Platinwiderstandsofen erhaltenen gut an. Die folgende Tabelle gibt das Untersuchungsergebnis wieder; in der ersten Horizontalreihe findet sich die Temperatur, in der zweiten die von 100 g festem, in der dritten die von 100 g flüssigem Kupfer gelöste Menge Wasserstoff in mg, die absorbierte Gasmenge also ausgedrückt in $^1/_{1000}$ %. Sämtliche Angaben sind aus den Werten abgeleitet, die unter dem gerade herrschenden Luftdruck gewonnen wurden. Der sehr geringen Abweichungen wegen wurde von einer Umrechnung auf 760 mm Gasdruck abgesehen. In der vierten Horizontalreihe ist für einige Temperaturen das auf Normalbedingungen reduzierte Volumen Wasserstoff ausgerechnet, das von einem Volumen Kupfer absorbiert wird; das spezifische Gewicht des Kupfers ist gleich 8,9 angenommen worden.

Temperatur	623	725	919	1021	1123	1174	1225	1276	1327	1420	1520
100 g festes Cu lösen mg H_2:	0,084	0,122	0,287	0,360							
100 g flüssiges Cu lösen mg H_2:			0,313	0,440	0,608	0,694	0,781	0,862	0,951	1,097	1,350
1 Vol. Cu löst Vol. H_2					0,60		0,77		0,94	1,09	1,34

Die für das flüssige Kupfer bei 1021° und 919° eingetragenen Werte konnten durch Versuche mit reinem Kupfer nicht bestimmt werden, da das Metall bei 1084° erstarrt und sich nicht so weit unterkühlen läßt. Sie sind Untersuchungen über Kupfer-Silberlegierungen entnommen worden (s. u.). Silberzusatz verändert die Lösungsfähigkeit des Kupfers für Wasserstoff nicht merklich, setzt aber den Schmelzpunkt stark herab.

Die graphische Darstellung der Figur 4 veranschaulicht die Abhängigkeit zwischen Temperatur und gelöster Gasmenge; die Abszisse gibt die Temperaturen, die Ordinate die Wasserstoffmengen an. Die Löslichkeit nimmt im festen wie im flüssigen Kupfer nahe geradlinig mit der Temperatur zu; die Absorption von Wasserstoff

Fig. 4.



durch Kupfer muß deswegen unter Wärmeverbrauch erfolgen. Die Fähigkeit, Wasserstoff zu lösen, steigt mit der Temperatur im flüssigen Metall stärker, als im festen und zwar beträgt die Zunahme in mg pro Grad Temperaturerhöhung für die feste Phase 0,00080, für die flüssige 0,00173. Beim Kupferschmelzpunkt wächst die Löslichkeit sprungweise an. Auch im unterkühlten Gebiet bleibt die Löslichkeitstemperaturkurve geradlinig; bei der gleichen Temperatur löst flüssiges, unterkühltes Kupfer mehr Wasserstoff als das feste Metall. Die oben besprochene graphische Darstellung bedeutet eine Gleichgewichtskurve; denn beim Abkühlen auf niedere Temperaturen entweicht das Gas aus dem Metall wieder, vorausgesetzt, daß die Abkühlung langsam genug erfolgt.

Der Einfluß des Druckes auf das System Kupfer-Wasserstoff ist in einer Versuchsreihe bei 1123° untersucht worden. Das Er-

gebnis findet sich in der folgenden Tabelle; in der ersten Spalte ist der Wasserstoffdruck in mm Quecksilber, in der zweiten die von 100 g Kupfer gelöste Wasserstoffmenge angegeben. In der nächsten Kolumne ist der Quotient aus der Quadratwurzel des Gasdrucks und der Gasmenge und in der letzten für 3 Werte der Quotient aus Druck und Menge berechnet.

Druck	100 g Cu lösen bei 1123° mg H_2:	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
1046	0,745	43,5	1410
971	0,705	44,2	
883	0,680	43,7	
775	0,610	45,1	1240
606	0,549	45,1	
403	0,443	45,3	
281	0,380	44,2	740

Man erkennt aus der Tabelle deutlich, daß unter geringerem Druck auch weniger Gas gelöst wird, zugleich aber an der völligen Inkonstanz der Quotienten $\frac{p}{m}$, daß einfache Proportionalität zwischen beiden Größen nicht besteht. Aus der Spalte 3 geht vielmehr mit aller Deutlichkeit hervor, daß die gelöste Gasmenge der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist. Der Quotient $\frac{\sqrt{p}}{m}$ schwankt nur um etwa $3^1/_2\,^0/_0$, die Abweichungen sind nicht größer, als die der Methode anhaftenden Fehler. Da für die Beziehung zwischen Druck und gelöster Gasmenge im System Kupfer-Wasserstoff nicht das Henrysche, sondern das Quadratwurzelgesetz gilt, so muß der Wasserstoff als Gas und im gelösten Zustand verschiedene Molekulargröße haben. Die molekulartheoretische Betrachtung[1]) ergibt, daß ihm in der Lösung die Hälfte des in der Gasphase bestehenden Molekulargewichts zukommt; er ist demnach atomistisch gelöst.

Die Annahme einer Lösung in Form von Atomen könnte durch die Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung von Kupfer durch gelösten Wasserstoff bestätigt werden.

Die Formeln von Raoult und van't Hoff ergeben für verdünnte Lösungen:

$$t = E \cdot \frac{m}{M} \text{ und } \frac{2 \cdot T^2}{100 \cdot w}.$$

[1]) van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Heft 2, 20 (1899).

Darin bedeutet:

t die Schmelzpunktserniedrigung des Kupfers durch m Gewichtsprozente gelösten Wasserstoffs,

M das Molekulargewicht des Wasserstoffs in gelöstem Zustande,

E die molekulare Schmelzpunktserniedrigung,

T den Schmelzpunkt des Kupfers in absolutem Maße,

w die Schmelzwärme des Kupfers = 43,3.[1])

Die Ausrechnung ergibt für t 0,4°.

Um Oberflächenwirkungen kann es sich bei der Absorption von Wasserstoff durch Kupfer nicht handeln, wie die bekannten Spratzerscheinungen deutlich beweisen. Ferner konnte gezeigt werden, daß zwischen Metall und absorbierter Gasmenge völlige Proportionalität besteht, während für Adsorptionserscheinungen kein derartig einfaches Verhältnis vorhanden ist. Die Proportionalität geht aus den Werten der folgenden Tabelle hervor, die mit verschiedenen Metallmengen und bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden:

	Cu-menge in g	Gelöste H_2-menge in mg bei		
		1123°	1225°	1327°
a	49,82	0,318	0,381	0,491
b	64,53	0,394	0,505	0,614
$\frac{a}{b}$	0,77	0,83	0,76	0,80

Schwefeldioxyd und Kupfer.

Die Untersuchung des Systems Kupfer-Schwefeldioxyd (Anhang: Versuchsreihe 3) konnte nach derselben volumentrischen Methode durchgeführt werden, wie die des vorhergehenden, da Schwefeldioxyd bis zu 1700°) das normale Molekulargewicht hat.[2]) Das Kupfer befand sich zur Erzielung einer großen Oberfläche, die sich des leichteren Gasaustausches wegen als vorteilhaft erwies, in einem gefächerten, glasierten Prozellanschiff; darin konnte es nicht zusammenfließen, sondern blieb in drei Teile gesondert.

Der folgende Vorversuch ergab, daß geschmolzenes Kupfer erhebliche Mengen von Schwefeldioxyd aufzunehmen vermag. Reaktionsrohr und die mit dem Gase gefüllte Bürette wurden bei 800° Ofentemperatur miteinander verbunden und die Hitze gesteigert; beim Schmelzpunkt des Kupfers ging das Quecksilberniveau plötzlich sehr

[1]) Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen 1905, 470.

[2]) Lange u. V. Meyer, Berl. Ber. **18**, 1501 (1885).

stark zurück, bei weiterer Temperaturerhöhung stieg es dauernd weiter. Nach dem Öffnen zur Pumpe entwich der größte Teil des gelösten Gases rasch; das Kupfer wurde dabei heftig verspritzt, wie sich beim Auseinandernehmen des Apparates zeigte. In den eigentlichen Bestimmungen wurde deswegen die Verbindung mit dem Vakuum stets nur allmählich hergestellt. Ein kleiner Rest des Gases war nur durch andauerndes Pumpen aus dem geschmolzenen Metall zu entfernen, aus dem erstarrten Kupfer entwich der Gasrest sofort. Wir ließen deswegen nach jedem Versuch während des Abpumpens unter den Schmelzpunkt abkühlen.

Ähnlich wie in den Wasserstoffversuchen war auch in den Bestimmungen mit Schwefeldioxyd keine konstante Einstellung bei gleichbleibender Temperatur zu erzielen; nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes stieg das Quecksilberniveau dauernd weiter, wie folgendes Beispiel vor Augen führt: Temp. = 1123°.

Zeit nach Beginn des Versuches in Min.	Einstellung in der Bürette	
5	22,30	} 3,55
10	18,75	} 1,10
15	17,65	} 0,33
20	17,32	} 0,15
25	17,17	} 0,10
30	17,07	} 0,10
35	16,97	} 0,09
40	16,88	

Nach etwa 30 Min. war der Rückgang in 5 Min. nahezu konstant geworden; die Versuche wurden deswegen meist nach 30 Minuten abgebrochen. Das Gleichgewicht war tatsächlich erreicht; denn in mehreren Versuchen mit verschieden starkem Rückgang wurde stets der gleiche Absorptionswert erhalten und bei den Druckversuchen führte Einstellung der Drucke von oben und von unten stets zum gleichen Resultat. Wie in den Kupfer-Wasserstoffversuchen setzte man auch hier die abgepumpte Gasmenge gleich der im Rohre frei und absorbiert vorhandenen. Nachstehende Zusammenstellung läßt deutlich erkennen, daß das Volum des abgepumpten Gases von der Größe des Verlustes praktisch unabhängig ist: Temp. = 1225°.

Verlust	Abgepumpt
1,45 ccm	27,35 ccm
0,83 „	27,30 „
0,34 „	27,25 „

Die dauernde Volumabnahme hat ihren Grund zum Teil in einer Diffusion des Gases oder einer Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Porzellan; denn Leerversuche ergaben stets einen Verlust. Er war jedoch kleiner als in den mit Metall ausgeführten Versuchen. Als weitere Ursache für die Volumverminderung kam also eine Reaktion des Schwefeldioxyds mit dem Kupfer hinzu. Die Reaktion blieb unter 1400° stets sehr geringfügig; die in 30 Min. auftretenden Gasverluste betrugen höchstens 1,5—2,0 ccm. Erst oberhalb 1400° wurde sie energischer und hatte jetzt recht beträchtliche Gasverluste im Gefolge. Ein Zerfall des Schwefeldioxyds im Sinne der Gleichung: $3\ SO_2 = S + 2\ SO_3$, der mit einer Schwefelung des Kupfers und Schwefeltrioxydbildung verknüpft wäre, ist ausgeschlossen, da Schwefeltrioxyd oberhalb 1000° völlig in Sauerstoff und Schwefeldioxyd dissoziiert ist.[1]) Als wahrscheinlicher Grund für den Rückgang und den Verlust blieb also eine geringfügige Zerlegung des Gases in Schwefel und Sauerstoff, wobei beide Spaltungsprodukte vom Kupfer aufgenommen wurden. Die Schwefelung des mit Schwefeldioxyd behandelten Kupfers ließ sich nachweisen durch die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure. Das andere Spaltungsprodukt, der Sauerstoff, mußte ebenfalls an das Kupfer gebunden sein; denn das aus dem Reaktionsrohr abgepumpte Gas wurde von Bromnatronlauge stets völlig absorbiert, freier Sauerstoff war also darin nicht vorhanden. Dasselbe bewies deutlicher noch folgender Versuch: in einem 60 cm langen Porzellanrohr wurden in einem Schiffchen 28 g Kupfer auf 1200° erhitzt und eine Stunde lang trocknes Schwefeldioxyd darüber geleitet. Das austretende Gas wurde in einem mit Bromnatronlauge gefüllten Schiffschen Azotometer aufgefangen und dabei völlig absorbiert. Eine endgültige Klärung dieser Fragen ist erst von einer metallographischen Untersuchung des mit Schwefeldioxyd behandelten Kupfers zu erwarten.[1])

In der üblichen Weise wurde zunächst der Temperatureinfluß auf die Löslichkeit bestimmt. Die Resultate gibt folgende Tabelle wieder. Die Menge des Schwefeldioxyds ist in g, d. h. in Gewichtsprozenten angegeben; die Werte sind auf 760 mm nach der aus den Druckversuchen sich ergebenden Gesetzmäßigkeit umgerechnet.

---

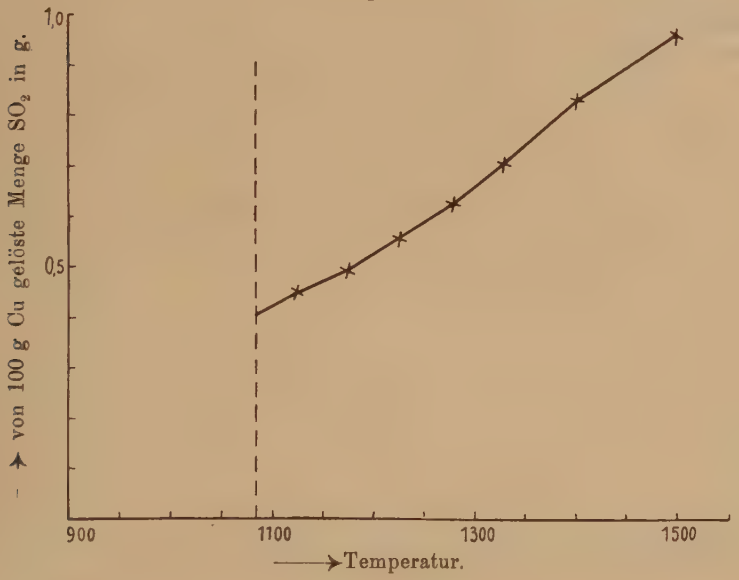
[1]) Knietsch, Berl. Ber. **34,** 4069 (1901).

[1]) Vergl. hierzu Heyn und Bauer, Metallurgie **3,** 73 (1906); auch Doeltz und Graumann, Metallurgie **4,** 421 (1907).

Temperatur	817	919	1021	1123	1174	1225	1276	1327	1400	1500
100 g Cu lösen g SO_2	0,000	0,000	0,000	0,453	0,492	0,563	0,627	0,705	0,835	0,950
1 Vol. Cu löst Vol. SO_2				13,8		17,1		21,4	25,4	28,8

Festes Kupfer absorbiert weder in Form dicker Stäbe noch in Gestalt dünnen Drahtes meßbare Mengen Schwefeldioxyd; um so mehr Gas nimmt aber das geschmolzene Metall auf. Bereits bei

Fig. 5.



1123° wird mehr als das 20fache Volumen des Wasserstoffs gelöst. Mit steigender Temperatur wächst die Löslichkeit noch weiter nahezu geradlinig an (Fig. 5).

Da Schwefeldioxyd im Kupfer viel leichter löslich ist als Wasserstoff, treten beim Erstarren des Metalls in jenem Gase die Erscheinungen des Spratzens und Steigens intensiver auf als im Wasserstoff. Eine im Schwefeldioxyd erkaltende Probe flüssigen Kupfers blähte sich beim Erstarrungspunkt stark auf und füllte das ganze Rohrinnere aus. Während des Abkühlens auf Zimmertemperatur wurde das Schwefeldioxyd nur zum geringen Teil ins Vakuum abgegeben. Die größere Menge, 80 % des beim Schmelzpunkt gelösten Volums, entwich erst beim Erhitzen von etwa 800° ab aus dem

Kupfer; die Gasabgabe erfolgte ruckweise, vielleicht weil das Gas plötzlich aus einzelnen Hohlräumen entwich. Ob eine Diffusion von Schwefeldioxyd durch Kupfer vorliegt, soll geprüft werden. Die beim Erstarren zurückgehaltene Gasmenge wird wiederum stark von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig sein.

Die erwähnten Spratzerscheinungen sprechen am überzeugendsten gegen die Annahme einer Adsorptionswirkung in dem System Kupfer-Schwefeldioxyd. Auch hier wurde nachgewiesen, daß zwischen Metall und gelöster Gasmenge Proportionalität besteht. Die Beziehung folgt aus der guten Übereinstimmung der Quotienten $\frac{a}{b}$ in der nachstehenden Tabelle:

	Cu-Menge in g	gel. SO_2-Menge in g bei 760 mm und 1123°	1225°	1327°
a	5,00	0,0212	0,0279	0,0355
b	10,00	0,0453	0,0563	0,0705
$\frac{a}{b}$	0,50	0,47	0,50	0,50

Von besonderem Interesse war die Untersuchung des Druckeinflusses auf die Gaslöslichkeit, da man auf Grund des Zusammenhanges zwischen Druck und gelöster Gasmenge bei Kupfer-Wasserstoff bereits einen wichtigen Schluß auf den Molekularzustand des gelösten Gases ziehen konnte. Der Einfluß des Druckes wurde in mehreren Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen systematisch untersucht. Das Resultat ist in den folgenden Tabellen zusammengestellt; p bedeutet darin den Gasdruck, m die von 100 g Kupfer gelöste Gasmenge in Grammen.

1123°				1174°				1225°			
p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$	p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$	p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
999	0,519	61,0	1920	993	0,553	57,0	1800	969	0,623	50,0	1560
729	0,444	60,8		742	0,489	55,7		742	0,557	48,9	
513	0,373	60,7	1340	558	0,428	55,2		530	0,476	48,4	1110
322	0,296	60,7		312	0,326	54,2	960	303	0,371	46,9	
115	0,184	58,3		96	0,157	62,4		81	0,198	45,5	520
54	0,104	56,1	520								

1276°				1327°			
p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$	p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
968	0,693	44,9	1400	934	0,762	40,1	1230
736	0,622	43,7		732	0,676	40,1	
542	0,536	43,5	1010	531	0,588	39,2	900
313	0,391	45,3		264	0,417	39,0	
85	0,214	43,1	400	81	0,235	38,3	
				23	0,118	40,6	200

Die Tabellen lassen das überraschende Ergebnis der Druckversuche erkennen: Für die Beziehung zwischen Gasdruck und gelöster Gasmenge gilt nicht das Henrysche Gesetz, sondern die gelöste Menge ist der Quadratwurzel aus dem Drucke nahezu proportional. Die Zahlen der Kolumne $\frac{\sqrt{p}}{m}$ stimmen gut, die der Spalte $\frac{p}{m}$ dagegen garnicht miteinander überein. Der Ausdruck $\frac{\sqrt{p}}{m}$ zeigt in mehreren Fällen einen deutlichen Gang, der wahrscheinlich in einseitig wirkenden Versuchsfehlern begründet ist. Strenger als durch die annähernde Konstanz des Quotienten $\frac{\sqrt{p}}{m}$ ließ sich der Nachweis für die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes in folgender Weise führen. Besteht für die Beziehung zwischen Druck und Volum tatsächlich eine Exponentialfunktion von der Form $m = a \cdot p^b$, in der a und b Konstanten und b in diesem Falle $= 0{,}5$ ist, so müssen sich $\log p$ und $\log m$ gradlinig miteinander ändern; denn die logarithmierte Gleichung $m = a \cdot p^b$ ergibt die Gleichung einer Geraden: $\log m = \log a + b \log p$. Durch eine graphische Methode[1]) lassen sich a und b leicht bestimmen. In dem System Kupfer-Schwefeldioxyd ergab sich nun für die fünf untersuchten Temperaturen in der Tat eine lineare Beziehung zwischen $\log m$ und $\log p$ und zwar lagen die Exponenten zwischen 0,48 und 0,50. Demnach gilt mit großer Annäherung das Quadratwurzelgesetz.

Eine molekulartheoretische Deutung dieser Gesetzmäßigkeit läßt sich zunächst nicht geben. Mit der van't Hoffschen Theorie ist das Resultat nicht vereinbar; denn das Schwefeldioxyd hat im Gaszustand das normale Molekulargewicht und kann deswegen in der Flüssigkeitsphase nicht die Hälfte der in der Gasphase bestehenden Molekulargröße besitzen.

[1]) Freundlich, Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 391 (1907).

Weiteren Aufschluß über den Zustand des Schwefeldioxyd ins der Lösung vermag vielleicht die Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung des Kupfers durch Schwefeldioxyd zu bringen. Nach den Raoult-van't-Hoffschen Formeln berechnet sie sich unter Annahme des normalen Molekulargewichts zu 4,8°, der halben Molekulargröße dagegen zu 9,6°.

2. Nickel und Wasserstoff.

Über Wasserstofflöslichkeit in geschmolzenem Nickel finden sich in der bisherigen Literatur keine Angaben. Nur das feste Nickel ist auf sein Lösungsvermögen für Wasserstoff bis 1100° untersucht worden.[1]) Die Ausdehnung der Löslichkeitsbestimmungen von 1100° über den Schmelzpunkt hinaus ist Gegenstand der folgenden Untersuchung. (Anhang: Versuchsreihe 4.) Zugleich konnte einiges über das Verhalten von Nickel und Kohlenoxyd ermittelt werden. Aus experimentellen Gründen wurde auch der Stickstoff in die Untersuchung gezogen.

Für die Versuche diente Reinnickel in Form eines 0,5 mm und eines 3 mm starken Drahtes. Der dünne Draht[2]) enthielt 99,3% Ni, der stärkere[3]) war mit nur 98,5% Ni weniger rein. Beide Nickelsorten zeigten beim Erhitzen im Vakuum oder im Wasserstoff eine Eigenschaft, die die Untersuchung auf Gaslöslichkeit zunächst sehr erschwerte. Sie gaben von 1200° ab sehr langsam beständig Gas ab. Nur der reinere Draht konnte nach stundenlangem Erhitzen auf 1300° schließlich gasfrei erhalten werden; bei dem weniger reinen Nickel dauerte die langsame Gasabgabe bei 1300° fort. Erst durch weiteres Erhitzen auf 1400° entwich das Gas lebhafter ins Vakuum und wurde endlich oberhalb des Schmelzpunktes momentan völlig abgegeben. Der stärkere Nickeldraht konnte also nur durch Schmelzen in der Luftleere entgast werden; dabei wurden aus 100 g Nickel etwa 100 ccm Gas erhalten. Die Analyse des Gases ergab für seine Zusammensetzung: 83% CO, 10% H und einen Gasrest von Sauerstoff, Kohlendioxyd und Stickstoff. Das abgepumpte Gas bestand also im wesentlichen aus Kohlenoxyd, das von den technischen Prozessen des Schmelzens und Ziehens herrührt.[4])

---

[1]) Sieverts, l. c. Dort siehe auch Literaturzusammenstellung.
[2]) Bezogen von den Langbein-Pfanhauser Werken, Leipzig-Sellerhausen.
[3]) Von den Vereinigten deutschen Nickelwerken in Schwerte stammend.
[4]) Schnabel, Metallhüttenkunde **2**, 644 (1904).

Das Kohlenoxyd war vielleicht nicht als solches im Nickel gelöst, sondern entstand erst in der Schmelze aus Oxydul und Kohlenstoff. Sehr wahrscheinlich ist eine derartige Bildungsweise beim Kobalt. Das Kobaltblech des Handels gab beim Schmelzen im Vakuum beständig sehr erhebliche Gasmengen ab, die nicht weiter untersucht wurden. Es konnte überhaupt nicht vollständig entgast werden. Der in der Luftleere erstarrte Regulus sah aus wie wenn er gespratzt hätte.

Schienen die erwähnten Beobachtungen über die Gasabgabe des Nickels für eine Absorption von Kohlenoxyd zu sprechen, so machte ein mit Nickel und Kohlenoxyd in üblicher Weise ausgeführter Versuch den Schluß wieder unsicher. Das Kohlenoxyd wurde dabei zwar langsam vom Nickel aufgenommen, beim Schmelzpunkt aber trat keine deutliche Unregelmäßigkeit in dem langsamen Verschwinden von Kohlenoxyd ein und durch Abpumpen konnte das Gas zwar aus dem flüssigen, nicht aber aus dem festen Metall bei 1200° entfernt werden. Das in Kohlenoxyd erkaltete Metall war völlig dicht. Eine geringe Menge des Nickels war während des Versuches nach dem offenen Rohrende hin destilliert und hatte sich an den kälteren Teilen als blankes Metall abgesetzt. Eine derartige Destillation wurde nur im Kohlenoxyd, nicht im Wasserstoff und Stickstoff wahrgenommen. Die Frage nach der Kohlenoxydabsorption des Nickels (und des Kobalts) läßt sich erst mit Hilfe von Reaktionsrohren lösen, die bei 1500° Luftleere längere Zeit zu ertragen vermögen.

Die Untersuchung des Systems Nickel-Wasserstoff konnte dagegen mit den vorhandenen Mitteln in vollem Umfange durchgeführt werden. Stickstoff reagierte bis 1400° nicht mit dem Metall, konnte also in der beschriebenen Weise zur Ermittlung des freien Volumens dienen; für höhere Temperaturen wurden die Werte durch Extrapolation berechnet. Der dünne Nickeldraht wurde in dem Gebiet von 1000° bis 1300° untersucht. Er befand sich dabei nicht wie die geschmolzenen Metalle in einem Schiffchen, sondern füllte in Form eines etwa 8 cm langen Drahtknäuels den hinteren Teil des Reaktionsrohres völlig aus. Vor den eigentlichen Versuchen wurde er mit Wasserstoff reduziert und gasfrei gemacht. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen flüssigem Nickel und Wasserstoff ging mit gleicher Geschwindigkeit wie im System Kupfer-Wasserstoff vor sich. Der Versuch konnte nach 20 Minuten stets abgebrochen werden. Nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes trat auch hier der schon beschriebene Rückgang auf. Je höher die Temperatur, desto deutlicher machte er sich bemerkbar. Im Rohrinneren entstand während

des Versuchs stets ein grauschwarzer Anflug, dessen Bildung mit dem Verschwinden von Wasserstoff wahrscheinlich im Zusammenhang stand. Der stärkere Nickeldraht diente für die Untersuchung des Temperaturgebietes von 1300° bis 1600° mit Hilfe des Silundumofens. Durch Schmelzen im Vakuum war er vorher gasfrei gemacht worden. Die Einstellung erfolgte in gleicher Weise wie bei niederen Temperaturen. Der Gasverlust war zwar etwas größer, konnte aber für die Bestimmung der absorbierten Menge ausgeschaltet werden. Allerdings ließ sich ein geringer Fehler nicht vermeiden. Wenn nämlich das Reaktionsrohr nach Beendigung eines Versuches zur Bürette abgeschlossen wurde, konnte der Hahn zur Luftpumpe nicht sofort geöffnet werden, da die Gefahr vorlag, daß das Rohr eingedrückt wurde. Erst bei 1300° durfte unbedenklich Verbindung mit dem Vakuum hergestellt werden. Während der Zeit des Abkühlens nun verschwand Wasserstoff, der geringe Fehler bedingte. Sehr auffallend war die Unstetigkeit im Gange des Quecksilberniveaus beim Nickelschmelzpunkt; hatte es sich vorher nur langsam bewegt, begann jetzt plötzlich ein starker Rückgang, der nach 5 bis 10 Minuten allmählich abflaute. Die Unstetigkeit war so deutlich zu beobachten, daß sich mit ihrer Hilfe der Schmelzpunkt des Nickels bestimmen ließ. Mehrfach wiederholte Versuche führten stets zu der Temperatur von 1450°.

Das erhaltene Zahlenmaterial ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt worden:

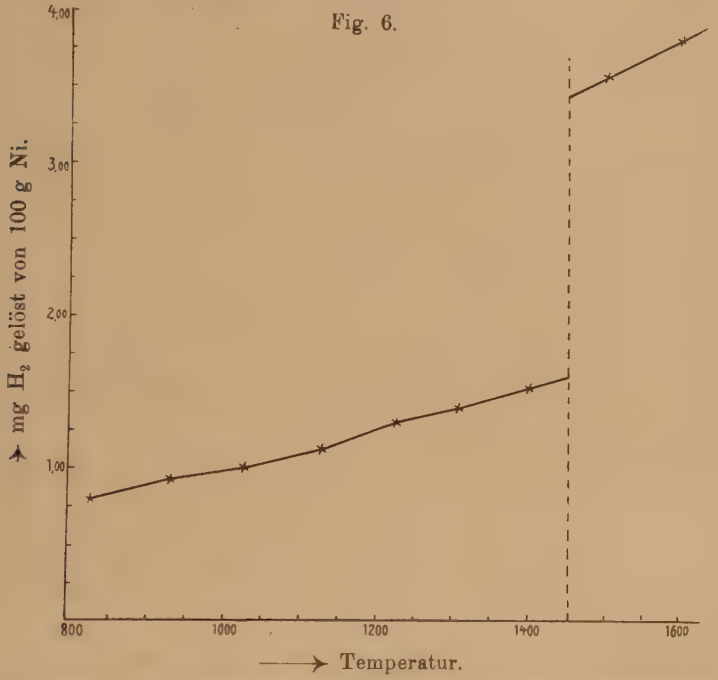
Temp.:	827	929	1031	1021	1123	1225	1327	1300	1400	1500	1600
100 g Ni lösen mg H_2:	0,796	0,938	1,035	0,971	1,142	1,321	1,496	1,320	1,537	3,585	3,858
1 Vol. Ni löst Vol H_2:			1,00		1,14	1,32	1,41		1,54	3,58	3,86

Die ersten 3 Werte sind den früheren quantitativen Bestimmungen mit Nickelpulper[1]) entnommen, die folgenden Zahlen 1021° bis 1327° sind mit dem dünnen Nickeldraht im Platinwiderstandsofen, die letzten 4 Werte für 1300° bis 1600° mit dem stärkeren Draht im Silundumofen gewonnen. Die 3 Gebiete schließen sich innerhalb der Versuchsfehlergrenzen ausreichend aneinander an. Für die Berechnung der dritten Horizontalreihe ist als spezifisches Gewicht des Nickels 8,95 zu Grunde gelegt.

[1]) Anmerkung: Gleiche Gewichtsmengen Nickelpulver und Draht haben dieselben Absorptionswerte (nach Versuchen von Frank Müller). Vgl. vorl. Mitteilung. Berl. Ber. **43**, 900, (1910).

Figur 6 gibt den Verlauf der Wasserstofflöslichkeit im festen und flüssigen Nickel wieder. Die Löslichkeit steigt zunächst gradlinig an, von 1000° bis 1400° etwa um die Hälfte des bei 1000° gelösten Volums, das hier zufällig dem Nickelvolumen gleich ist. Beim Schmelzpunkt tritt dann eine plötzliche Zunahme ein, sie wächst sprungweise auf mehr als das Doppelte. Im flüssigen Metall nimmt sie ebenso wie im festen noch weiter mit der Temperatur zu. Die Lösungswärme muß demnach negativ sein.

Fig. 6.



In ähnlicher Weise wie das Kupfer hält das Nickel beim Erstarren im Wasserstoff geringe Gasmengen fest, die bei Zimmertemperatur nicht ins Vakuum abgegeben werden. Bei einem Versuch diese Gasmenge zu bestimmen, waren unter den gewählten Abkühlungsbedingungen vom Nickel 8% des bei 1500° gelösten Volums derartig eingeschlossen worden. Der im Wasserstoff erkaltete Regulus sah ganz ähnlich aus wie unter den gleichen Bedingungen erstarrtes Kupfer. Durch entweichendes Gas war es stark aufgetrieben und im Inneren von zahlreichen großen Hohlräumen durchsetzt.

Der Einfluß des Druckes auf die Wasserlöslichkeit im Nickel ist bei niedrigeren Temperaturen unter 1000° bereits studiert worden. Das hier geltende Quadratwurzelgesetz wurde durch eine weitere

Versuchsreihe für 1123° bestätigt. Mit der beschriebenen Apparatur gelang es ferner, die Beziehungen zwischen Druck und Löslichkeit in flüssigem Nickel zu messen, hier ergab sich mit großer Annäherung die gleiche Gesetzmäßigkeit. Die folgende Tabelle gibt die Resultate der Druckversuche wieder:

Temperatur	p	100 g Ni lösen mg H_2O (m)	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
1123	752	1,142	24,0	659
	604	0,991	24,8	
	455	0,881	24,2	516
	302	0,686	25,4	
	175	0,526	25,1	333
1500	973	4,127	7,55	236
	758	3,585	7,67	
	616	3,284	7,57	
	480	2,874	7,64	167

Die Werte $\frac{\sqrt{p}}{m}$ sind deutlich konstant, für das flüssige Metall sogar noch besser, als für das feste, weil die Versuchsfehler der größeren Löslichkeit wegen weniger ins Gewicht fallen. Über den Zustand des Wasserstoffs in der Lösung gelten die schon beim Kupfer angestellten Betrachtungen.

Das bereits früher gefundene Resultat, daß die absorbierte Wasserstoffmenge von der Oberfläche des Nickels unabhängig ist[1]), wurde bestätigt. Zu dem Zwecke wurde mit 102,4 g des 3 mm starken Drahtes bei 1000° ein Wasserstoffversuch ausgeführt und das Resultat mit dem Werte verglichen, den 30,32 g des 0,5 mm dicken Nickeldrahtes ergeben hatte. Die in der 3. Reihe der folgenden Tabelle verzeichneten Quotienten sind nahe gleich; die Oberfläche des Metalls ist also auf die Absorptionswerte ohne Einfluß, obgleich die Oberfläche der gleichen Gewichtsmenge des dünnen Drahtes etwa 6mal größer ist als die des dicken.

	Ni-Menge in g	gel. H_2-Menge in mg bei 1021°
a	30,39	0,295
b	102,40	0,959
$\frac{a}{b}$	0,30	0,31

[1]) S. Anmerkung Seite 34.

3. Eisen und Wasserstoff.

Von größtem technischen Interesse ist die Löslichkeit von Gasen in festem und vor allem in flüssigem Eisen. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Absorption des Wasserstoffs und ganz kurz auch mit dem Verhalten des Stickstoffs. Die bisherigen Angaben über Wasserstofflöslichkeit im Eisen sind bei Sieverts und P. Beckmann[1]) zusammengestellt; hinzuzufügen ist eine Arbeit von Muntzer.[2]) Dieser Forscher erhielt aus flüssigem Roheisen Gase, die bis zu 50 % asu Wasserstoff bestanden. Was das Verhalten des Stickstoffs zum Eisen anbetrifft, das wir aus experimentellen Gründen kennen mußten, so blieb es den früheren Angaben[3]) nach unsicher, ob sich freier Stickstoff mit Eisen bei hoher Temperatur vereinigt.

Für die Versuche (Anhang: Versuchsreihe 5), die mit Hilfe des Silundumofens ausgeführt wurden, diente reinstes Elektrolyteisen.[4]) Durch Erwärmen auf 1400° in der Luftleere gab das Eisen im Gegensatz zum Nickel keine deutlichen Gasmengen ab. Mit Stickstoff langsam erhitzt, wirkten Gas und Metall unterhalb 1100° nicht aufeinander ein. Das freie Volum konnte demnach für 1100° aus dem Stickstoffversuch abgeleitet werden, mußte aber für höhere Temperaturen mit Hilfe der aus anderen Versuchen bekannten thermischen Ausdehnung extrapoliert werden; denn von 1200° ab begann der Stickstoff deutlich mit dem Metall zu reagieren. Das Quecksilberniveau in der Meßbürette ging zunächst nur mit geringer, oberhalb des Eisenschmelzpunktes aber mit größerer Geschwindigkeit zurück; erst nach einiger Zeit wurde der Rückgang auch hier langsamer. Bei der Kontrolle erhielten wir einen der Volumabnahme entsprechenden Gasverlust. Die Reaktion des Eisens mit dem Stickstoff führte zur Bildung einer stahlblauen Schicht, die das Eisen in Form farnkrautähnlicher Figuren überzog. Wahrscheinlich war durch direkte Vereinigung der beiden Elemente Nitrid entstanden.[5])

Beim Erhitzen des Eisens im Wasserstoff traten dieselben Erscheinungen auf wie in den Systemen Kupfer- und Nickel-Wasserstoff. Das Niveau in der Bürette ging bei Temperatursteigerung langsam

---

[1]) l. c.

[2]) Stahl und Eisen **24**, 23 (1904).

[3]) Moissan, Traité de Chimie minérale **IV**, 374 (1905). Über die Reaktion zwischen Stickstoff und Eisen, vergl. Ztschr. phys. Chem. **60**, 165 (1907).

[4]) Geliefert von den Langbein-Pfanhauser-Werken Leipzig-Sellerhausen.

[5]) Vergl. Baur u. Voermann, Ztschr. f. physik. Chem. **52**, 467 (1905).

zurück, stieg plötzlich beim Eisenschmelzpunkt, der so zu 1510° bestimmt wurde, mit großer Geschwindigkeit an, um dann langsam weiter zurückzugehen. Bei konstant gehaltener Temperatur vollzog sich die Einstellung des Gleichgewichts wiederum ebenso wie in den bereits besprochenen Systemen; vielleicht infolge einer Reaktion zwischen Eisen, Porzellan und Wasserstoff ging das Niveau nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes wieder langsam zurück. Sehr zum Vorteil der Genauigkeit der Versuchsergebnisse war die Volumabnahme und der Gasverlust bei der Kontrolle verhältnismäßig klein.

In der üblichen Weise wurde der Temperatureinfluß auf die Löslichkeit von 1250—1650° bestimmt; 1650° war die höchste Temperatur, bei der sich noch Messungen ausführen ließen; für den Versuch diente ein besonders widerstandsfähiges Rohr, das trotzdem nach halbstündigem Erhitzen auf 1650° unbrauchbar wurde. Das Resultat der Temperaturversuche findet sich in der folgenden Zusammenstellung; die Bedeutung der Zahlen in den einzelnen Horizontalreihen ist die gleiche wie in den früheren Abschnitten. Als spezifisches Gewicht des Eisens ist 7,8 angenommen worden.

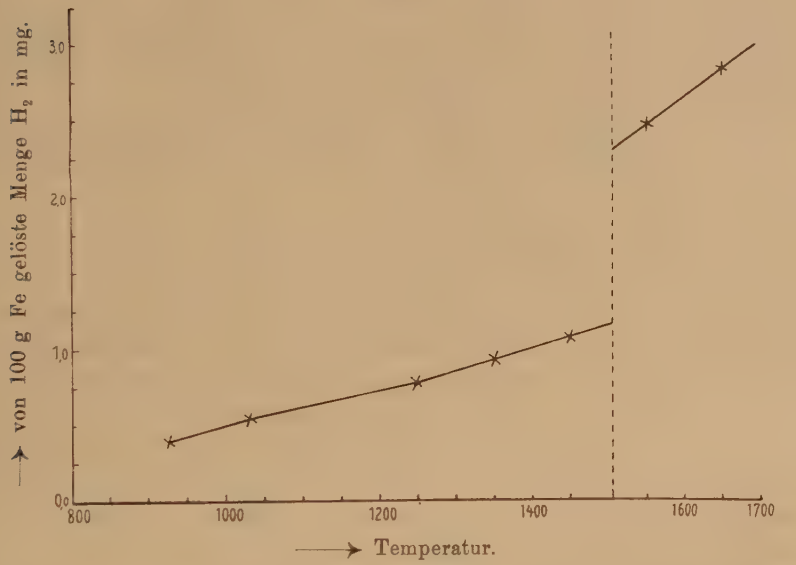
Temperatur	929	1031	1250	1350	1450	1550	1650
100 g Fe lösen mg H_2:	0,392	0,521	0,776	0.940	1,079	2.501	2.794
1 Vol. Fe löst Vol. H_2:		0,45	0,67	0,82	0,94	2,17	2,43

Die für 929° und 1031° geltenden Werte stammen aus Messungen, die bereits früher mit Blumendraht ausgeführt worden waren. Die beiden Zahlen schließen sich an die neu gefundenen Daten gut an. Bei 1100° wird etwa die Hälfte des Eisenvolums an Wasserstoff, bei 1500° schon ein Volum und oberhalb des Schmelzpunktes plötzlich das doppelte Volumen Wasserstoff vom Eisen gelöst. Das Schaubild in Figur 7 gibt den Verlauf der Löslichkeits-Temperaturkurve wieder. Man erkennt deutlich den guten Anschluß der schon früher mit anderer Versuchsanordnung für 929° und 1031° bestimmten Werte an die neuerdings gefundenen, ferner die gradlinige Zunahme der Löslichkeit im festen Metall, die sprungweise Steigerung beim Übergang in den flüssigen Zustand und schließlich das weitere Anwachsen im geschmolzenen Metall.

Läßt man geschmolzenes Eisen im Wasserstoff erkalten, so wird, wie aus vorstehender Tabelle hervorgeht, beim Erstarrungspunkt ein erhebliches Gasvolum frei; das Eisen muß deswegen im Wasserstoff

ebenso wie Kupfer und Nickel spratzen. Sehr anschaulich führte das der folgende Versuch vor Augen. Eisen wurde im Wasserstoff über den Schmelzpunkt erhitzt und erkaltete in dem Gase, nachdem es sich mit Wasserstoff gesättigt hatte. Beim Erstarrungspunkt trat eine sehr deutliche Gasabgabe auf, kenntlich an dem raschen Sinken des Quecksilberniveaus. Das Eisen blähte sich zu gleicher Zeit so stark auf, daß es den hinten befindlichen Hohlraum des Rohres vollständig ausfüllte und die Wandungen schließlich sprengte; das erkaltete Metall war im Inneren nahezu völlig hohl.

Fig. 7.



Unsere Apparatur gestattete selbst bei 1550° noch Druckversuche, wenn auch nur in beschränktem Umfange. So konnte festgestellt werden, daß für den Druckeinfluß auf die Wasserstofflöslichkeit im flüssigen Eisen wiederum nicht das Henrysche, sondern sehr wahrscheinlich das Quadratwurzelgesetz Gültigkeit hat. Das Ergebnis der 3 Versuche ist hier zusammengestellt:

Druck	100 g Fe lösen mg H_2 bei 1550°	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
922	2,703	11,2	341
738	5,501	10,9	295
568	2,120	11,3	268

Der Quotient $\frac{p}{m}$ ist garnicht, $\frac{\sqrt{p}}{m}$ dagegen sehr annähernd konstant. Allerdings ist durch die nahe Übereinstimmung von drei Werten die Gültigkeit der Beziehung $\frac{\sqrt{p}}{m}$ = Konstanz noch nicht endgültig bewiesen.

4. Palladium und Wasserstoff.

Das System Palladium-Wasserstoff ist bereits eingehend bis 1100° geprüft worden.[1]) Es blieb noch die Aufgabe, die Wasserstofflöslichkeit bei höheren Temperaturen und vor allem die Lösungsfähigkeit des geschmolzenen Palladiums klarzustellen. Die Untersuchnng wurde mit 11,73 g chemisch reinen Palladiums, das von Heraeus in Drahtform bezogen war, mit Hilfe der bekannten Apparatur ausgeführt (Anhang: Versuchsreihe 6).

Bis 1400° reagierte Palladium nicht mit Stickstoff; der Stickstoffversuch ergab somit bis 1400° direkt das freie Volumen, für höhere Temperaturen wurde es extrapoliert.

Die Gleichgewichte zwischen Palladium und Wasserstoff stellten sich im Gegensatz zu den bisher betrachteten Systemen fast momentan ein. Nach der Sättigung des Metalls mit Wasserstoff ging das Quecksilberniveau auch hier weiter zurück. Die Größe des Rückganges und des Gasverlustes stieg mit der Temperatur stark an und nahm oberhalb 1400° recht beträchtliche Werte an. Immerhin gelang es, die Resultate in der schon geschilderten Weise bis auf geringe Fehler davon unabhängig zu machen. Der Gasverlust stand wahrscheinlich mit dem grauschwarzen Anflug in ursächlichem Zusammenhang, der sich im Innern des Rohres während der Wasserstoffversuche bildete. Der Gang des Quecksilberniveaus in der Meßbürette beim Erhitzen des Palladiums mit Wasserstoff bis über den Schmelzpunkt wich von dem bisher beobachteten Verlauf völlig ab. Während das Quecksilberniveau beim Überschreiten des Metallschmelzpunktes in allen bisher beobachteten Systemen immer stark angesogen wurde, so wurde es hier plötzlich gedrückt und sank sehr deutlich. Der hierdurch kenntliche Schmelzpunkt des Palladiums lag bei 1550° Das in der üblichen Weise für die Wasserstoffabsorption im Palladium von 1200—1600° erhaltene Zahlenmaterial ist in folgender Tabelle zusammengestellt. Die beiden ersten Werte sind aus Bestimmungen

[1]) Sieverts und Hagenacker, z. T. in J. Hagenacker, Diss. Leipzig 1909, und Sieverts und Frank Müller, z. T. noch unveröffentlichte Untersuchungen.

von Sieverts und Müller berechnet; der für 1500° geltende Absorptionswert ist das Mittel aus drei Messungen. Das spezifische Gewicht des Palladiums ist gleich 11,8 gesetzt worden.

Temperatur	922	1022	1123	1200	1300	1400	1500	1600
100 g Pd lösen mg H_2:	6,11	6,21	6,24	6,32	6,18	6,03	6.29	3,25
1 Vol. Pd löst Vol. H_2:					8,1		8,2	4,6

Die Tabelle veranschaulicht das völlig abweichende Verhalten des Systems Palladium-Wasserstoff. In dem Temperaturgebiet von 922 bis 1500° ändert sich die Löslichkeit nicht sicher meßbar mit der Temperatur; die Abweichungen bleiben innerhalb der Fehlergrenzen. Die Lösungswärme muß also gleich Null, oder aber sehr klein sein. Beim Übergang in den flüssigen Zustand sinkt die Löslichkeit plötzlich bis nahezu auf die Hälfte herab, ganz im Gegensatz zu dem Verhalten aller anderen untersuchten Systeme.

5. Silber und Sauerstoff.

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit einer Reihe von Versuchen über Silber und Sauerstoff (Anhang: Versuchsreihe 7), die zur Erweiterung und Ergänzung der Untersuchungen von Sieverts und Hagenacker[1]) angestellt wurden.

Oberhalb 1000° machte sich auch in dem System Silber-Sauerstoff nach Einstellung des Gleichgewichts eine allmähliche Volumabnahme bemerkbar, die bei 1200° und 1300° schon recht beträchtliche Gasverluste zur Folge hatte. Das Silber verspritzte während der Versuche zum Teil an die über dem Schiffchen befindliche Rohrwandung, ging so aber für die Sauerstoffabsorption nicht verloren.

Die nachstehende Versuchsreihe, ausgeführt mit 15 g Silber[2]) bei dem herrschenden Luftdrucke diente zur Feststellung des Temperatureinflußes auf die Löslichkeit bei bem Gasdruck von einer Atmosphäre.

Temperatur	970	1021	1123
von 100 g Ag gel. Menge O_2 in g	0,303	0,288	0,255

[1]) l. c.

[2]) Bezogen von Heraeus.

Die bereits gefundenen Resultate sind damit bestätigt: gradlinige Abnahme der Sauerstofflöslichkeit im flüssigen Metall von 950—1100°.

In einer weiteren Versuchsreihe mit 10,87 g Metall wurde das Absorptionsvermögen des Silbers bis 1327° verfolgt. Die Versuchsanordnung in diesen Bestimmungen war etwas verändert; das Silber und die Lötstelle des Thermoelementes hatten eine etwas andere Lage als in den vorher mitgeteilten Versuchen. Die dadurch hervorgerufenen Temperaturverschiebungen bedingten geringe Abweichungen gegenüber den früheren Resultaten, die Werte fielen sämtlich etwas kleiner aus. Sehr deutlich ist immerhin die weitere Abnahme der Löslichkeit im flüssigen Zustand bei Temperatursteigerung zu erkennen:

Temperatur	817	919	1021	1123	1225	1327
von 100 g Ag gel. Menge O_2 in g	0,008	0,006	0,264	0,234	0,198	0,184

Auch das Absorptionsvermögen des festen Metalls scheint mit steigender Temperatur geringer zu werden, wie die beiden Werte bei 817° und 919° erkennen lassen. Mit einer größeren Metallmenge von 27,56 g, die sich in Form eines spiralig aufgerollten Bleches in dem Rohre befand, wurde diese Erscheinung nachgeprüft. Das Gleichgewicht stellte sich fast augenblicklich ein; das Quecksilberniveau ging dann nur noch sehr langsam zurück. Das Resultat, wiederum bezogen auf 100 g Silber und Atmosphärendruck ist im folgenden mitgeteilt:

Temperatur	817	919
von 100 g gel. Menge O_2 in g	0,014	0,009

Wieder tritt die Abnahme der Absorptionsfähigkeit des festen Silbers mit steigender Temperatur deutlich hervor. Handelt es sich hier wirklich um eine einfache Lösungserscheinung, so muß um so mehr Sauerstoff gelöst werden, je weiter die Temperatur sinkt, vorausgesetzt daß die Lösungsgeschwindigkeit groß genug bleibt. Wahrscheinlich aber liegen hier keine einfachen Lösungsgleichgewichte, sondern komplizierte Verhältnisse vor; eine Reihe von Versuchen unter wechselndem Druck deuteten darauf hin. Sie sind hier ganz kurz tabellarisch zusammengestellt; p bedeutet den Druck, m die dabei von 27,56 g Silber gelöste Menge Sauerstoff, ausgedrückt in ccm von 0° und 760 mm Quecksilberdruck.

p	m	p	m
755	2,80	1023	3,19
531	2,60	741	3,05
404	2,51	482	2,84
249	2,43	271	2,53

Die gelöste Gasmenge ändert sich nicht wie in den übrigen Metallgaslösungen der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional, sondern variiert viel schwächer mit dem Drucke. Bestimmt man in der Gleichung $m = a \cdot p^b$ aus der vorstehenden Tabelle den Exponenten b, so ergibt sich $b = 0{,}1$, während Henrys Gesetz 1,0 und das Quadratwurzelgesetz 0,5 erfordert. Die gelöste Gasmenge ist also der 10. Wurzel aus dem Gasdruck proportional; diese komplizierte Funktion spricht gegen eine einfache Löslichkeit von Sauerstoff im festen Silber. Die eben erwähnten Beziehungen bedürfen natürlich noch der Nachprüfung mit einer für die niederen Temperaturen unterhalb 900° geeigneteren Apparatur.

6. Die gegen Wasserstoff indifferenten Metalle.

Im Hinblick auf das Studium der Löslichkeitsbeeinflussung durch indifferente Zusätze sind im folgenden die Metalle untersucht, die Wasserstoff und Stickstoff nicht lösen. Geprüft wurden bis 1300°: Silber und Gold, bis 800°: Zinn, Blei, Wismut, Thallium, Aluminium und Antimon, und wegen seiner Flüchtigkeit nur bis 400°: Kadmium. (Anhang: Versuchsreihe 8). Über die Löslichkeit von Wasserstoff oder Stickstoff in Gold, Zinn, Wismut, Kadmium liegen bisher keine Angaben vor, dagegen ist das Verhalten von Silber, Aluminium, Blei, Thallium und Antimon zu Wasserstoff bereits erörtert worden. Silber löst neueren Angaben nach keinen Wasserstoff.[1]) Aus Aluminium erhielt Dumas[2]) durch Abpumpen fast reinen Wasserstoff. Flüssiges Blei nimmt das Gas nach Neumann und Streintz[3]) auf. Thallium löst, wie Troost und Hautefeuille[4]) beobachtet haben, bei 500° 3 Volumen des Gases und Antimon schließlich soll nach einer Angabe von Caron[5]) beim Erstarren im Wasserstoff spratzen.

[1]) Sieverts und Hagenacker; l. c.
[2]) Compt, rend. **90,** 1027 (1880).
[3]) Monatsh. f. Chem. **12,** 655 (1891).
[4]) Ann. chim. phys. (5), **2,** 273 (1874).
[5]) Dinglers Polyt. Journ. **83,** 384 (1859).

Die Metalle[1]) wurden folgendermaßen untersucht: In dem beschriebenen Apparate wurden sie nach dem Reduzieren zunächst mit Wasserstoff und dann in genau gleicher Weise mit Stickstoff langsam erhitzt. Oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes der Metalle wurde in vielen Fällen eine Zeitlang eine bestimmte Temperatur konstant erhalten, und die Einstellung beobachtet; außerdem ließen wir das System langsam erkalten, damit sich das Niveau auch von höheren Temperaturen aus einstellen konnte. In allen Fällen war die thermische Ausdehnung und die Kontraktion des Wasserstoff- und Stickstoffversuches gleich, stets stellte sich das Quecksilberniveau bei konstanter Temperatur unterhalb 900° fest ein. Nur das System Aluminium-Stickstoff machte hiervon eine Ausnahme; die schon früher beobachtete Nitridbildung[2]) verursachte einen langsamen Rückgang; das Metall überzog sich dabei mit einer grauen Schicht. In den Wasserstoffversuchen mit Gold ging bei Temperaturen über 1000° das Niveau in der bekannten Weise dauernd zurück; durch die bereits geschilderte Berechnungsweise wurde der Einfluß dieser Volumabnahme ausgeschaltet. Beim Schmelzpunkt der Metalle trat in keinem Falle irgend eine Unstetigkeit in der Ausdehnung der Gase auf; beim Abkühlen stellte sich das Quecksilberniveau ebenso ein wie beim Erwärmen. Die sich ergebenden Absorptionswerte betrugen höchstens so viel, wie die Versuchsfehler ausmachten. Gold, Silber, Wismut, Kadmium, Blei, Aluminium, Thallium und Antimon lösen demnach keinen Wasserstoff und keinen Stickstoff.

Kurz erwähnt sei die Untersuchung des Systems Gold-Sauerstoff (Anhang; Versuchsreihe 9). Der oberhalb 1200° auftretende Rückgang wurde in bekannter Weise berücksichtigt. Die Versuche ergaben Absorptionswerte, die kleiner als die möglichen Versuchsfehler waren, festes und flüssiges Gold löst also keinen Sauerstoff.

---

[1]) Meist von Kahlbaum bezogen; das Gold stammte aus der deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, das Aluminium von der Aluminium-Industrie Akt.-Ges. in Neuhausen a. Rh., mit 99% Al (nach Angabe der Firma).

[2]) Briegleb und Geuther, Ann. d. Chem. **123**, 238 (1862).

III. Über Gaslöslichkeit in Legierungen.

Die Löslichkeit von Gasen in Legierungen ist von praktischer und theoretischer Bedeutung; von praktischem Interesse deswegen, weil es in der Technik häufig darauf ankommt, die Gaslöslichkeit in gewissen Metallen durch Zusatz anderer indifferenter Metalle zu vermindern; von theoretischem Interesse, weil die Frage nach der Löslichkeitsbeeinflussung in metallischen Systemen noch gar nicht erörtert ist.[1]) Literaturangaben über den Gegenstand sind äußerst spärlich; Levol[2]) fand, daß eine Legierung von gleichen Teilen Silber und Gold im Sauerstoff nicht mehr spratzt, sondern erst wieder nach Zusatz von mehr Silber. Er erkannte ferner[3]), daß an der Luft geschmolzenes Silber bei Zusatz von mindestens ebensoviel Gold aufschäumt.

Es bleibt noch aufzuklären, ob die in der Technik bekannte Beobachtung, daß Kupfer beim Gießen durch geringe Zusätze von anderen Stoffen (Arsen, Phosphor, Antimon, Zinn) dicht gemacht wird, auf eine Verminderung der Gasabsorption zurückzuführen ist.

1. Gold-Silber-Legierungen und Sauerstoff.

Die Frage nach der Löslichkeitsbeeinflussung wurde zunächst an dem Verhalten der Silber-Goldlegierungen zu Sauerstoff studiert (Anhang: Versuchsreihe 10). Das System war dazu gut geeignet; denn Silber löst den Sauerstoff reichlich, Gold dagegen gar nicht und oxydiert sich auch nicht. Die Legierungen wurden hergestellt durch Zusammenschmelzen bestimmter Gewichtsmengen der beiden Metalle im Sauerstoffstrom; sie wurden etwa eine halbe Stunde im Flusse erhalten, um sie homogen werden zu lassen. Beim Erkalten traten die bekannten Spratzerscheinungen auf; eine Legierung, mit

[1]) Vergl. Ledebur, Legierungen. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung.

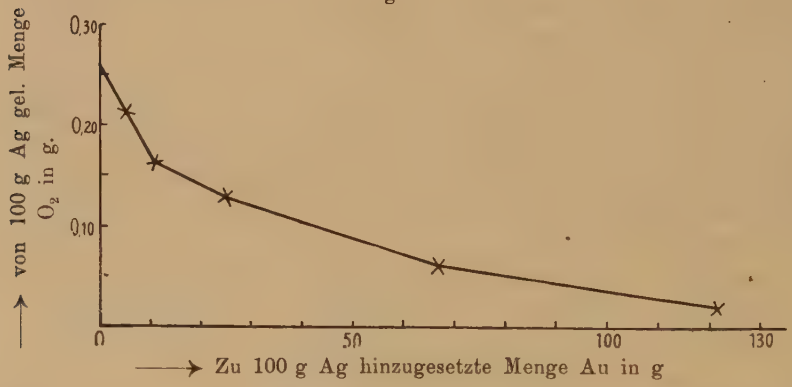
[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **15,** 55 (1845).

[3]) Compt. rend. **35,** 63 (1852).

40 % Gold spratzte noch sehr deutlich, weniger auffällig, aber noch erkennbar, eine solche mit 60 % Gold. Die fertige Legierung wurde im Magnesiaschiffchen in das Reaktionsrohr gebracht und wie üblich mit Sauerstoff behandelt. Beide Metalle destillierten während des Erhitzens in geringem Maße; an dem, dem Schiffchen zunächst liegenden Ende des Porzellanstabes bildete sich ein gelber Anflug von metallischem Gold, weiter nach vorn hatte sich das Silber in kleinen Kügelchen abgesetzt.

Das Ergebnis der mit 5 verschiedenen Legierungen bei 1123° ausgeführten Versuchsreihen gibt die folgende Tabelle wieder. Die in der ersten Horizontalreihe stehenden Zahlen bedeuten die Gold-

Fig. 8.



menge in g, die zu 100 g Silber hinzugesetzt sind; die darunter befindlichen Werte die Menge Sauerstoff in g, die von 100 g Silber in der Legierung gelöst wird.

Temperatur	0,0 g	5,8 g	11,1 g	25,0 g	66,7 g	122,2 g
1123	0,263	0,222	0,161	0,132	0,061	0,023

Die Sauerstofflöslichkeit im Silber wird durch Goldzusatz deutlich herabgesetzt und zwar wirken die ersten Zusätze stärker als die späteren. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von dem Goldgehalt der Legierung veranschaulicht Figur 8.

Das für die Beziehung zwischen Druck und Löslichkeit im System Silber-Sauerstoff geltende Quadratwurzelgesetz wurde auch für die Gold-Silberlegierungen bestätigt. Wegen des sehr geringen Rückganges konnten die Druckversuche nach der früheren Meßmethode von Sieverts und Hagenacker ausgeführt werden. Die

5 Versuchsreihen sind in folgenden Tabellen wiedergegeben. In der mit p überschriebenen Spalte findet sich der Druck in mm Hg, in der mit m bezeichneten die von 100 g Legierung gelöste Menge Sauerstoff in g.

95 % Ag + 5 % Au bei 970°				90 % Ag + 10 % Ag bei 1123°				80 % Ag + 20 % Au bei 1001°			
p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$	p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$	p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
752	0,243	113	3090	763	0,145	191	5270	760	0,120	230	6340
546	0,210	111		483	0,118	186		540	0,105	221	
408	0,184	110	2220	329	0,098	185	3340	403	0,090	223	4480
252	0,147	109		239	0,085	182		262	0,073	222	
160	0,117	108	1390	180	0,075	179	2400	171	0,059	227	2900

60 % Ag + 40 % Au bei 1031°				45 % Ag + 55 % Au bei 1062°			
p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$	p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
763	0,034	815	22500	761	0,012	2380	65800
564	0,029	815		551	0,010	2290	
440	0,026	802		429	0,009	2270	
289	0,021	802	13600	302	0,008	2200	38100

Der Ausdruck $\frac{\sqrt{p}}{m}$ zeigt zwar häufig einen gewissen Gang, ist aber im Gegensatz zu dem Quotienten $\frac{p}{m}$ immer annähernd derselbe.

2. Kupferlegierungen und Wasserstoff.

Die Wasserstofflöslichkeit in Kupferlegierungen wurde an sechs Beispielen eingehend studiert. Legierungen mit einer Reihe von Metallen waren für die Untersuchung unbrauchbar, da der Siedepunkt der Metallzusätze zu niedrig lag. So konnten zum Beispiel mit Kupfer-Bleilegierungen keine Resultate erzielt werden, weil das Blei während der Versuche aus dem Kupfer herausdestillierte. Die Legierungen wurden meist nicht im Schiffchen, sondern durch Zusammenschmelzen der Metalle im Rohre selbst hergestellt; die Mischung erfolgte hier teils durch Diffusion, teils durch die mechanische Aufrührung infolge entweichenden Wasserstoffs. Vor jeder Versuchsreihe wurde durch Erhitzen mit Wasserstoff alle reduzierbare Substanz entfernt. Die eigentlichen Versuche verliefen

ganz ebenso wie unter Anwendung von reinem Kupfer; die Untersuchungsmethode war deswegen völlig die gleiche. Der Temperatureinfluß auf die Wasserstofflöslichkeit in Legierungen war ebenfalls derselbe wie für reines Kupfer; das Absorptionsvermögen nahm mit der Temperatur stets zu und zwar gradlinig in dem Gebiet von 1100—1300°. Im folgenden ist daher das Hauptaugenmerk auf die Werte gerichtet, die für verschiedene Legierungen bei derselben Temperatur gelten. Die Bedeutung der einzelnen Reihen in sämtlichen nachstehenden Tabellen ist stets dieselbe: in der ersten Horizontalreihe ist die Menge Metall in g, die zu 100 g Kupfer hinzugesetzt ist, notiert; in den darunter befindlichen Reihen sind die von diesen 100 g Kupfer bei der nebenstehenden Temperatur gelösten Wasserstoffmengen in mg angegeben. Die Absorptionswerte beziehen sich also auf Legierungen, die 100 g reines Kupfer enthalten.

Kupfer-Nickellegierungen.

Untersuchungen an 3 Nickellegierungen (Anhang: Versuchsreihe 11) hatten nachstehendes Resultat; das zugesetzte Nickel war nicht völlig gasfrei (siehe oben); bei der Kontrolle ergab sich deswegen stets ein geringer Überschuß.

Temperatur	0,0 g	0,3 g	11,1 g	25,0 g
1225°	0,781	0,764	1,311	1,943
1327°	0,973	0,929	1,588	2,341

Ein geringer Nickelzusatz von 0,3 % bleibt ohne sicher meßbaren Einfluß, durch erheblichere Nickelmengen wird die Lösungsfähigkeit der Legierung größer als ihrem Gehalt an reinem Kupfer entspricht, weil das flüssige Nickel selbst Wasserstoff reichlich löst. Interessant wäre eine Aufklärung über die Frage, ob die Fähigkeit der Kupfer-Nickellegierungen, Wasserstoff zu absorbieren, eine additive Eigenschaft ist. Wenn man Extrapolationen vermeiden will, müßte zu diesem Zwecke die Gaslöslichkeit in den Legierungen oberhalb des Nickelschmelzpunktes bestimmt werden.

Kupfer-Platinlegierungen.

Das für die Legierungen verwendete Platin war als chemisch reines Metall von Heraeus bezogen worden. Zur Untersuchung gelangten drei Proben mit 10, 20 und 30 % Platin (Anhang: Versuchs-

reihe 12). Die Farbe des Kupfers bekam durch den Platinzusatz einen Stich ins dunkle und war bei 20 % Platin graurot; die 30 %ige Legierung hatte bereits Platinfarbe. Das Untersuchungsergebnis war folgendes:

Temperatur	0,0 g	11,1 g	25,0 g	42,8 g
1225	0,781	0,957	0,958	—
1327	0,973	1,170	1,311	1,556

Die Absorptionsfähigkeit nimmt infolge des Platinzusatzes zu, ganz ähnlich wie beim Hinzufügen von Nickel, wenn auch weniger stark. Die Löslichkeit von Wasserstoff in flüssigem Platin ist bisher nicht bekannt, wird aber hierdurch wahrscheinlich gemacht. Für Gase, die vom Platin nicht aufgenommen werden, wie Schwefeldioxyd, wird die Löslichkeit im Kupfer durch Platinzusatz herabgemindert. Das ließ sehr deutlich eine Löslichkeitsbestimmung von Schwefeldioxyd in der 30 %igen Platin-Kupferlegierung erkennen: bei 1327° und 760 mm Hg lösen 100 g reines Kupfer 0,705 g Schwefeldioxyd, 100 g Kupfer nach Zusatz von 42,8 g Platin 0,200 g Schwefeldioxyd.

Kupfer-Silberlegierungen.

Das Ergebnis der Untersuchungen über Kupfer-Silberlegierungen (Anhang: Versuchreihe 13) war überraschend:

Temperatur	0.0 g	11,1 g	25.0 g	42.8 g	100,0 g	900,0 g
919					0,313	—
1021				0,415	0,440	0,269
1123	0,610	0,601	0,612	0,562	0,608	0,674
1225	0,781	0,769	0,775	0,759	0,762	1,285
1327	0,973	0,961	0,961	0,980	—	—

Die Löslichkeit wird durch Silberzusatz praktisch überhaupt nicht herabgesetzt; die für 1021° und 919° erhaltenen Werte können also mit einigem Rechte für flüssiges unterkühltes Kupfer gelten (siehe oben, Seite 24). Die letzte Spalte enthält Versuche, die mit 100 g einer Legierung von 10 % Kupfer und 90 % Silber ausgeführt wurden. Da die absorbierten Mengen dieser Reihe sehr klein (0,3—1,4 ccm) waren, so sind die Versuchsfehler erheblich, und die auf 100 g bezogenen Zahlen ordnen sich nur annähernd in die Tabelle ein.

Kupfer-Goldlegierungen.

Kupfer-Goldlegierungen, die ihre Kupferfarbe bis zu 50% Gold bewahrten, wurden mit folgendem Ergebnis untersucht. (Anhang: Versuchsreihe 14).

Temperatur	0,0 g	11,1 g	42,8 g	100,0 g
1123	0,610	0,610	0,541	0,448
1225	0,781	0,769	0,689	0,597
1327	0,973	0,971	0,900	0,760

Mit wachsender Konzentration des zugesetzten Metalls wird die Löslichkeit nur schwach und ganz regelmäßig herabgesetzt, ohne daß eine Unstetigkeit in der Löslichkeitserniedrigung an einem Punkte auftritt.

Kupfer-Zinnlegierungen.

Der Einfluß des Zinnzusatzes auf die Fähigkeit des Kupfers, Wasserstoff zu absorbieren, ist an 6 Legierungen in dem Temperaturgebiet von 900° bis 1300° ausführlich untersucht worden. (Anhang: Versuchsreihe 15). Die Farbe der Legierungen war mit Ausnahme derjenigen mit 10% Zinn völlig weiß. Das Ergebnis findet sich in folgender Tabelle:

Temperatur	0,0 g	11,1 g	25,0 g	42,8 g	66,7 g	100,0 g	150,0 g
919			0,250	0,168	0,120	0,078	0,085
1021		0,415	0,326	0,233	0,173	0,148	0,135
1123	0,610	0,536	0,412	0,324	0,254	0,223	0,203
1225	0,781	0,702	0,593	0,466	0,356	0,342	0,313
1327	0,973	0,876	0,775	0,649	0,479	0,450	0,418

Durch Hinzufügen von Zinn wird die Wasserstofflöslichkeit zunächst stark vermindert bis zu einem Gehalt von 66,7 g Zinn auf 100 g Kupfer, sie nimmt bei weiterem Zinnzusatz aber beträchtlich langsamer ab.

Kupfer-Aluminiumlegierungen.

Um ein Bild von der Löslichkeitsänderung durch Aluminium zu erhalten, genügte die Untersuchung von zwei Legierungen mit 10 und 20% Aluminium. (Anhang: Versuchsreihe 16). Der Stickstoffversuch konnte ohne größere Fehler ausgeführt werden, da das Aluminium nur sehr langsam mit dem Stickstoff reagierte. Bei der Einwirkung bildete sich auf der Legierung eine dünne graue Haut

wahrscheinlich von Nitrid, die beim Erhitzen im Wasserstoff nicht wieder verschwand. Die Tabelle gibt die erhaltenen Absorptionswerte wieder:

Temperatur	0,0 g	11,1 g	25,0 g
1123	0,610	0,266	0,203
1225	0,781	0,380	0,279
1327	0,973	0,469	0,365

Aluminiumzusatz erniedrigt die Löslichkeit sogleich sehr bedeutend; 10% setzen sie bereits bis auf unter die Hälfte herab. Weiterer Zusatz ist dann von geringerem Einfluß.

Über den Einfluß des Drucks auf die Wasserstofflöslichkeit in Kupferlegierungen.

In einer Reihe von Versuchen, die hier angeführt werden, brachten wir Kupferlegierungen mit Wasserstoff unter verschiedenem Druck zusammen; in der Tabelle bedeutet p den Gasdruck und m die von 100 g Legierung gelöste Menge Wasserstoff in mg.

Angewandte Legierung	Temperatur	p	m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
90% Cu		291	0,291	58,6	1000
und	1123°	474	0,376	57,9	1260
10% Sn		751	0,482	56,9	1560
70% Cu		349	0,208	89,3	1670
und	1225°	535	0,263	87,9	2040
30% Sn		762	0,327	84,5	2340
70% Cu		330	0,245	74,1	1340
und	1123°	543	0,313	74,5	1730
30% Au		748	0,378	72,3	1980
80% Cu		328	0,548	33,0	598
und	1225°	542	0,698	33,3	776
20% Pt		756	0,830	33,1	912

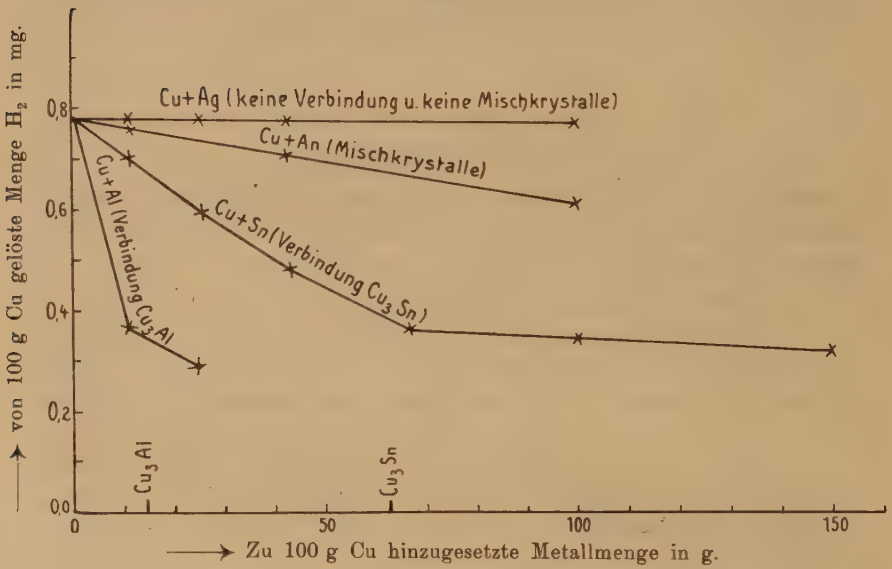
Aus den Versuchen darf gefolgert werden, daß auch in Kupferlegierungen die gelöste Wasserstoffmenge der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck proportional ist.

Allgemeines über die Wasserstofflöslichkeit in Kupferlegierungen.

In den besprochenen 6 Kupferlegierungen können wir drei verschiedene Arten der Löslichkeitsbeeinflussung des Wasserstoffs im Kupfer unterscheiden:

1. die Löslichkeit in der Legierung ist höher als ihrem Gehalt an Kupfer entspricht;
2. sie wird in der Legierung nicht meßbar verändert;
3. die Löslichkeit wird durch Metallzusatz herabgesetzt.

Fig. 9.



Daß Kupfer-Nickel- und Kupfer-Platinlegierungen mehr Wasserstoff lösen als ihrem Kupfergehalt zukommt, nimmt nicht Wunder, da flüssiges Nickel nachweislich, Platin aber sehr wahrscheinlich selbst Wasserstoff zu absorbieren vermögen.

Von besonderem Interesse sind die Legierungen mit Silber, Gold. Aluminium und Zinn, d. h. also mit Metallen, die für Wasserstoff keine Absorptionsfähigkeit besitzen. Um die Löslichkeitsverhältnisse in den Legierungen von Kupfer mit gegen Wasserstoff indifferenten Metallen deutlicher zu übersehen, sind sie in Figur 9 graphisch dargestellt. Um möglichst vergleichbare Zahlen zu erhalten und zufällige Versuchsfehler auszuschalten, wurden als absorbierte Menge die Mittelwerte aus den Zahlen für 1123°, 1225°, und 1327° ein-

getragen; wegen der gradlinigen Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur entspricht dieses Mittel der Temperatur 1225°. Aus der Zeichnung geht deutlich hervor, daß durch Zusatz indifferenter Metalle die Wasserstofflöslichkeit im Kupfer in verschiedener Weise beeinflußt werden kann:

1. die Löslichkeit bleibt unverändert:
2. sie wird schwach aber stetig herabgesetzt;
3. sie wird bis zu einer bestimmten Konzentration des hinzugefügten Metalles stark, bei weiterem Zusatz aber nur schwach erniedrigt.

Die drei verschiedenen Arten der Löslichkeitsbeeinflussung von Wasserstoff im Kupfer durch nicht lösende Metallzusätze stehen im Zusammenhang mit der Konstitution der betreffenden Legierungen:

1. Kupfer und Silber bilden weder Verbindungen noch Mischkristalle[1]), die Wasserstofflöslichkeit des Kupfers bleibt in den Legierungen dementsprechend unverändert.

2. In Kupfer-Goldlegierungen liegt eine ununterbrochene Reihe von festen Lösungen[2]) vor; die Löslichkeit sinkt hier schwach, aber ganz regelmäßig.

3. Kupfer-Zinn und Kupfer-Aluminium schließlich sind Systeme, in denen Verbindungen sich bilden[3]), die die analoge Zusammensetzung Cu_3Sn und Cu_3Al haben. In beiden Fällen tritt eine sehr starke Veränderung und eine Unstetigkeit im Gange der Löslichkeitserniedrigung auf. Die plötzlichen Richtungsänderungen in den beiden Kurven liegen in der Nähe derjenigen Konzentrationen des zugesetzten Metalls, die den erwähnten Verbindungen entsprechen; in der Zeichnung sind sie auf der x-Achse angedeutet. Die an diesen Punkten noch deutlich vorhandene Löslichkeit rührt entweder von den Verbindungen selber her oder ist einem Gehalt der Schmelze an reinem Kupfer zuzuschreiben, das sich durch teilweisen Zerfall der Verbindungen gebildet hat.

Die eben geschilderten qualitativen Beziehungen zwischen der Änderung der Wasserstofflöslichkeit in den flüssigen Legierungen und der aus den Zustandsdiagrammen erschlossenen Konstitution der festen Legierungen ist von Interesse für die Metallographie.

---

[1]) Friedrich u. Leroux, Metallurgie 1907, 293. Festes Silber hat für Kupfer ein geringes Lösungsvermögen.

[2]) Kurnakow u. Zemczuzny, Ztschr. f. anorg. Chem. **54**,149 (1907)

[3]) Giolatti u. Tavanti, Gaz. chim. ital. **38**, II, 209 (1908); Geyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**,113 (1908).

Über den Zustand der Komponenten in flüssigen Legierungen ließ sich bisher nichts sicheres ermitteln; aus den mitgeteilten Versuchen und Erwägungen aber geht deutlich hervor, daß die für die feste Phase abgeleitete Konstitution auch für den flüssigen Zustand eine gewisse Gültigkeit besitzt. Bilden sich keine Verbindungen und keine festen Lösungen, so bleibt wie im Falle der Kupfer-Silberlegierungen das Lösungsvermögen des Kupfers für Wasserstoff unverändert. Liegen Mischkristalle vor wie im System Kupfer-Gold, findet sich eine geringe mit steigendem Zusatz wachsende Beeinflussung des Aufnahmevermögens für Wasserstoff. Bestehen zwischen den Komponenten der Legierung Verbindungen, — als Beispiel diente Kupfer-Zinn und Kupfer-Aluminium, — so wird die Löslichkeit sehr stark beeinflußt; denn das freie Kupfer verschwindet wahrscheinlich zum größten Teil aus der Schmelze.

Eine einfache Beziehung zwischen Löslichkeitsbeeinflussung und der Anzahl der zugesetzten Moleküle, wie sie zunächst erwartet wurde, hat die vorliegende Untersuchung nicht ergeben. Bei der Löslichkeitsbeeinflussung kommt offenbar die Konstitution der Lösung hauptsächlich in Betracht. Immerhin spielt in vergleichbaren Fällen das Molekular- oder Atomgewicht eine deutliche Rolle. So wirkte bei den Legierungen des Kupfers mit Zinn und Aluminium eine bestimmte Gewichtsmenge Aluminium (Atomgewicht = 27,1) sehr erheblich stärker als die gleiche Gewichtsmenge Zinn (Atomgewicht = 119,0).

Die Löslichkeitskurve des Sauerstoffs in Silber-Goldlegierungen läßt sich nicht ganz in das vorstehende Schema einordnen. Silber und Gold bilden eine ununterbrochene Reihe von festen Lösungen.[1]) In Analogie mit den Kupfer-Goldlegierungen sollte man eine mit dem Goldzusatz langsam und stetig zunehmende Löslichkeitserniedrigung erwarten. In Wirklichkeit bewirken die ersten Zusätze von Gold eine größere Abnahme als die späteren (siehe Seite 46). Möglicherweise steht das Verhalten im Zusammenhang mit der Schmelzkurve der Legierungen. Auch hier bewirken die ersten Zusätze von Gold eine viel größere Erhöhung des Schmelzpunktes als die späteren.

---

[1]) Roberts-Austen and Kirk Rose, Proc. of the Roy. Soc. London **71**, 162 (1903).

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist das Absorptionsvermögen von Kupfer, Nickel, Eisen, Palladium, Silber und einer Anzahl anderer Metalle für verschiedene Gase studiert worden, ferner wurde eine Reihe von Legierungen auf ihr Lösungsvermögen untersucht. Als Gase kamen in Frage: Stickstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Schwefeldioxyd und Wasserstoff. Der Kürze halber sind die mit reinen Metallen erhaltenen Ergebnisse nach den einzelnen Gasen geordnet; zum Schluß folgen die Legierungen.

Gaslöslichkeit in Metallen.

Stickstoff.

Stickstoff wird von den meisten Metallen nicht gelöst, man schloß das aus der völlig gleichmäßigen thermischen Ausdehnung des Gases in Gegenwart der Metalle. Auf diese Weise wurden untersucht bis 400°: Cadmium; bis 600°: Thallium, Zink, Blei, Wismut; bis 800°: Zinn und Antimon; bis 1300°: Silber und Gold; bis 1400°: Kupfer, Nickel und Palladium. Aluminium reagiert oberhalb 800°, Eisen oberhalb 1200° langsam mit Stickstoff, wahrscheinlich unter Nitridbildung.

Kohlendioxyd.

Kohlendioxyd wurde auf sein Verhalten gegen festes und flüssiges Kupfer geprüft; es ist in Kupfer nicht löslich.

Kohlenoxyd.

Kohlenoxyd wurde ebenfalls mit Kupfer bis 1520° erhitzt; dabei konnte weder eine Löslichkeit, noch eine chemische Reaktion beobachtet werden.

Ob in dem System Nickel-Kohlenoxyd einfache Lösungserscheinungen vorliegen, bleibt noch unentschieden.

Sauerstoff.

Sauerstoff wird bekanntlich von flüssigem Silber gelöst; die aufgenommene Gasmenge nimmt mit steigender Temperatur ab. Auch das feste Metall hat ein gewisses Lösungsvermögen für Sauerstoff, der Einfluß des Gasdruckes ist hier nur sehr gering. Gold löst das Gas nicht. Metalle, deren Oxyde kleine Dissoziationsspannung haben wie das Kupfer, oxydieren sich im Sauerstoff.

Schwefeldioxyd.

Die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in festem und flüssigem Kupfer wurde mit verschiedenen Metallmengen quantitativ bestimmt. Festes Kupfer löst das Gas nicht nachweisbar, sehr reichlich wird es dagegen vom flüssigen Metall aufgenommen und zwar steigt die Löslichkeit mit wachsender Temperatur nahezu gradlinig an. Beim Erkalten im Schwefeldioxyd wurde der größte Teil des Gases vom Kupfer eingeschlossen.

Wasserstoff.

Folgende Metalle lösen keinen Wasserstoff: Kadmium, Thallium, Zink, Blei, Wismut, Zinn, Antimon, Silber und Gold. Die höchsten Versuchstemperaturen waren dieselben wie in den entsprechenden Stickstoffversuchen (s. Seite 55).

Von den Wasserstoff lösenden Metallen wurden eingehender untersucht: Kupfer, Nickel, Eisen, Palladium. Kupfer, Nickel und Eisen zeigen ein gleichartiges Verhalten; die Löslichkeit wächst im festen Metall gradlinig mit der Temperatur an. Beim Schmelzpunkt nimmt sie sprungweise zu, und wächst auch im flüssigen Metall mit steigender Temperatur weiter an, beim Kupfer wieder nahezu gradlinig. Ganz anders verhält sich das Palladium; in dem Gebiete von 600° bis zum Schmelzpunkt (1541°) ist die Löslichkeit von der Temperatur praktisch unabhängig, und sinkt im flüssigen Metall bis nahezu auf die Hälfte herab.

Wenn Kupfer, Nickel und Eisen im Wasserstoff erkalten, so spratzen sie beim Erstarren und halten einen Teil des gelösten Gases zurück.

Gaslöslichkeit in Legierungen.

Sauerstoff und Goldsilberlegierungen.

Die Löslichkeit des Sauerstoffs sinkt mit steigendem Goldgehalt zunächst rasch, dann langsamer.

Wasserstoff und Kupferlegierungen.

In Kupferlegierungen wird die Löslichkeit des Wasserstoffs in verschiedener Weise beeinflußt:

1. Nickel und Platin erhöhen das Absorptionsvermögen,
2. Silberzusatz verändert die Löslichkeit nicht meßbar,
3. Gold, Aluminium, Zinn setzen sie herab.

Der Verlauf der Löslichkeitserniedrigung bei den Legierungen des Kupfers mit Aluminium, Zinn, Gold und Silber steht im Zusammenhang mit ihrer Konstitution.

Über den Einfluß der Temperatur läßt sich allgemein sagen, daß die Löslichkeit mit der Temperatur gradlinig zunimmt; abweichend verhalten sich die Systeme Silber-Sauerstoff und Palladium-Wasserstoff. Beim Schmelzpunkt haben die flüssigen Metalle mit einziger Ausnahme des Palladiums ein größeres Absorptionsvermögen als die festen.

In allen untersuchten Fällen bei Metallen wie bei Legierungen hat sich ergeben, daß die gelöste Gasmenge der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist. Bei den zweiatomigen Gasen kann eine Lösung in Form von Atomen angenommen werden, beim Schwefeldioxyd versagt diese Erklärung. Es scheint demnach, daß die erwähnte Gesetzmäßigkeit für feste und flüssige Metallgaslösungen dieselbe Gültigkeit besitzt, wie das Henrysche Gesetz für die übrigen Gaslösungen.

Anhang.

Ausführliches Zahlenmaterial.

Die zahlenmäßigen Belege für die Versuchsergebnisse der vorliegenden Arbeit sind im folgenden tabellarisch zusammgestellt. In den Tabellen findet sich die angewandte Metallmenge, bei den Legierungen auch ihre Zusammensetzung, ferner die Versuchsdauer in Minuten, die Temperatur und der Gasdruck in mm Quecksilber; wo besondere Angaben über den Druck fehlen, beziehen sich die Werte auf Atmosphärendruck. Unter A.V. ist das Gasvolum zu verstehen, das vor Beginn des Versuchs in der Meßbürette vorhanden ist, unter E.V. das nach Beendigung der Messung in der Bürette befindliche. Beide Volumina sind in ccm angegeben, bezogen auf 0° und einen Gasdruck von 760 mm Quecksilber. In Versuchsreihen mit demselben Anfangsvolum ist die Ablesung an der Meßbürette in der mit Bür. Vol. überschriebenen Kolumne notiert. Die Bedeutung von „frei + absorbiert", „frei" und „absorbiert" ist ohne weiteres klar; die Werte sind ausgedrückt in ccm von 0° und 760 mm Quecksilbersäule. In den beiden letzten Spalten ist die Volumverminderung in den letzten 5 Minuten vor Beendigung des Versuches und der gesamte Gasverlust wiederum in ccm angegeben, die auf 0° und 760 mm Gasdruck reduziert wurden.

Versuchsreihe 1: Kupfer und Kohlenoxyd.

Metallmenge	Temp.	A. V.	Bür. Vol.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert
58,25 g	1225	20,93	12,41	8,54	8,48	0,06
60,25 g	1420	21,21	13,62	7,59	7,44	0,15
	1520		13,90	7,31	7,22	0,09
57,70 g Cu 0,17 g Ni	1327	27,88	18,97	8,91	8,88	0,03

Versuchsreihe 2: Kupfer und Wasserstoff.

Metallmenge	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
29,73 g	20	752	919	28,19	16,77	11,42	10,44	0,98	0,00	0,06
	30		1021		16,83	11,36	10,16	1,20	0,00	0,07
64,53 g	21	755	1123	24,12	8,83	14,62	10,24	4,38	0,17	0,67
	18		1174	24,58	8,96	14,95	9,97	4,98	0,18	0,67
	22		1225	24,39	8,16	15,36	9,75	5,61	0,18	0,87
	21		1276	24,20	7,31	15,72	9,53	6,19	0,23	1,17
	19		1327	24,33	7,01	16,16	9,33	6,83	0,25	1,16
60,25 g	15		1420	23,35	8,79	14,80	7,44	7,36	0,16	+0,24
	15		1520	25,25	8,61	16,28	7,22	9,06	0,27	0,36
49,82 g	20	751	1123	20,23	8,62	11,42	7,88	3,54	0,07	0,19
			1225	22,69	10,82	11,92	7,68	4,24	0,03	+0,05
			1327	20,32	7,20	12,86	7,40	5,46	0,13	0,26
64,53 g	18	1046	1123	41,99	22,10	19,54	14,19	5,35	0,06	0,35
	19	971		33,83	14,96	18,23	13,14	5,09	0,11	0,67
	18	883		25,96	8,28	16,86	11,98	4,88	0,13	0,82
	22	606		29,56	17,11	12,17	8,23	3,94	0,06	0,28
	19	403		17,14	8,15	8,65	5,47	3,18	0,06	0,34
	14	281		13,53	6,98	6,54	3,81	2,73	0,07	0,01

Versuchsreihe 3: Kupfer und Schwefeldioxyd.

Metallmenge	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
87,00 g	15	757	817	28.75	18,41	10.13	10.12	0,01	0.06	0,21
			919	46,66	36,89	9,69	9,68	0,01	0,05	0,08
			1021	36,89	27,57	9,32	9,24	0,08	0,06	0,00
5,00 g	20	756	1123	31,15	14,37	16.41	9,37	7,04	0,27	0,37
			1225	29,97	10,91	18,46	9,12	9,34	0,19	0.60
			1327	30,95	9,40	20,69	8,76	11,93	0,20	0,86
10,00 g	20	743	1123	34,27	9,15	24,41	9.23	15,18	0,13	0,71
	15	742	1174	36,58	9,97	25,79	9,10	16,69	0,05	0,82
		742	1225	37,39	8,75	28,00	8,98	19,02	0,17	0,64
		736	1276	37,91	6,52	29,99	8,73	21,26	0,25	1,40
		732	1327	40,24	7,18	31,60	8,50	23,10	0,21	1,46
	20	759	1400	49,69	5,40	36,78	8,32	28,46	1,02	7,51
		759	1500	59,16	5,11	40,30	7,90	32,40	3,10	13,75

Metall-menge	Versuchs-dauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
10,00 g	20	999	1123	49,21	18,18	30,15	12,42	17,73	0,07	0,88
		513		32,96	13,73	19,11	6,38	12,73	0,07	0,12
		322		19,77	5,23	14,10	4,00	10,10	0,02	0,44
		115		9,18	1,37	7,70	1,43	6,27	0,00	0,11
		54		4,50	0,23	4,21	0,67	3,54	0,06	0,06
	15	993	1174	49,66	17,97	31,08	12,18	18,90	0,05	0,61
		558		27,00	5,43	21,47	6,85	14,62	0,10	0,10
		312		18,82	3,62	14,97	3,83	11,14	0,04	0,23
		96		7,60	0,86	6,53	1,18	5,35	0,04	0,21
	15	969	1225	49,69	15,91	33,02	11,73	21,29	0,02	0,76
		530		28,24	4,93	22,67	6,42	16,25	0,11	0,64
		303		17,93	1,22	16,33	3,67	12,66	0,19	0,38
		81		8,90	0,60	7,94	1,18	6,76	0,02	0,36
	15	968	1276	52,56	15,61	35,18	11,49	23,69	0,06	1,77
		542		29,62	4,51	24,81	6,43	18,38	0,08	0,30
		313		19,45	1,75	17,07	3,71	13,36	0,14	0,63
		85		9,83	0,74	8,31	1,01	7,30	0,03	0,81
	15	934	1327	50,70	12,40	36,88	10,85	26,03	0,21	1,52
		531		29,06	1,98	26,22	6,17	20,05	0,14	0,86
		264		19,32	0,99	17,32	3,07	14,25	0,11	1,01
		81		10,10	0,60	8,98	0,95	8,03	0,00	0,52
		23		4,81	0,27	4,30	0,27	4,03	0,01	0,24

Versuchsreihe 4: Nickel und Wasserstoff.

Metall-menge	Versuchs-dauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
30,39 g	20	752	1021	29,66	14,58	14,68	11,40	3,28	0,04	0,40
			1123	28,63	13,63	14,94	11,07	3,86	0,05	0,06
		748	1225	28,95	13,50	15,12	10,65	4,47	0,11	0,33
			1327	29,28	13,60	15,28	10,22	5,06	0,12	0,40
	20	604	1123	24,35	12,03	12,24	8,89	3,35	0,02	0,08
		455		21,30	11,51	9,66	6,68	2,98	0,02	0,13
		302		14,47	7,63	6,75	4,43	2,32	0,02	0,09
		175		7,63	3,31	4,35	2,57	1,78	0,00	+0,03
102,40 g	15	756	1021	29,05	8,34	20,23	9,55	10,68	0,06	0,48
48,06 g	20	758	1300	36,30	19,89	15,14	8,09	7,05	0,27	1,27
			1400	38,35	21,14	16,11	7,89	8,22	0,60	1,10
	25		1500	48,82	20,93	26,86	7,69	19,17	0,80	1,03
			1600	48,63	18,26	28,12	7,49	20,63	0,80	2,15
	25	973	1500	49,23	14,99	32,10	10,03	22,07	0,54	2,14
		616		34,52	8,81	23,91	6,35	17,56	0,31	1,80
		480		26,17	4,24	20,32	4,95	15,37	0,22	1,61

Versuchsreihe 5: Eisen und Wasserstoff.

Metallmenge	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
47,03 g	20	752	1250	40,81	28,51	11,71	7,65	4,06	0,20	0,59
	15		1350	45,80	33,14	12,34	7,42	4,92	0,14	0,30
	15		1450	33,14	19,69	12,89	7,24	5,65	0,10	0,56
	30	745	1550	38,80	18,04	20,09	7,00	13,09	0,26	0,67
47,87 g	20	738	1650	40,39	18,51	21,23	6,00	15,23	0,17	0,55
47,01 g	20	922	1550	49,82	25,67	22,81	8,67	14,14	0,50	1,34
		568		30,14	13,16	16,42	5,33	11,09	0,25	0,56

Versuchsreihe 6: Palladium und Wasserstoff.

Metallmenge	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
11,73 g	15	743	1200	40,75	22,94	16,08	7,83	8,25	0,07	1,73
			1300	38,53	21,94	15,62	7,55	8,07	0,33	0,97
			1400	38,50	20,90	15,18	7,31	7,87	0,80	2,42
		755	1500	38,84	19,04	14,51	7,25	7,26	1,67	5,29
		743	1500	49,24	23,04	15,76	7,13	8,63	4,10	10,44
	20		1500	47,50	17,91	15,91	7,13	8,78	4,00	13,68
	15		1600	49,12	24,57	11,54	6,95	4,59	4,10	13,01

Versuchsreihe 7: Silber und Sauerstoff.

Metallmenge	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
27,56 g	15	755	817	47,41	33,24	14,24	11,55	2,69	0,02	+0,07
			919	33,24	20,11	12,92	11,15	1,77	0,03	0,21
10,08 g	10	753	817	37,26	26,15	11,04	10,47	0,57	0,08	0,07
	15		919	26,15	15,08	10,61	10,20	0,41	0,00	0,46
			1021	39,16	9,73	28,41	9,79	18,62	0,08	1,02
			1123	49,23	13,17	25,87	9,34	16,53	0,13	1,19
			1225	39,81	14,16	22,85	8,92	13,93	0,25	2,80
			1327	37,85	13,26	21,50	8,53	12,97	0,30	3,19
15,00 g	15	752	970	46,89	3,85	43,04	11,19	31,85	0,00	0,05
	10		1021	46,89	5,74	41,15	10,93	30,22	0,00	0,05
	25		1123	46,02	8,10	37,29	10,53	26,76	0,05	0,45

Versuchsreihe 8: Wasserstoff nicht lösende Metalle.

Metallmenge	Temp.	A.V.	Bür. Vol.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert
27,50 g Au	1123	26,11	14,51	10,00	9,74	0,26
	1225	25,30	13,86	9,85	9,49	0,36
10,07 g Ag	817	43,85	33,37	10,48	10,50	+0,02
	919	12,20	2,06	10,14	10,13	0,01
	1021	48,16	38,46	9,70	9,57	0,13
33,97 g Sn	155	37,01	19,51	17,50	17,42	0,08
	257		20,72	16,29	16,25	0,04
	410		23,57	13,43	13,47	+0,04
	613		24,82	12,18	12,06	0,12
	817		25,78	11,22	10,86	0,34
10,00 g Al	511	24,63	11,17	13,46	13,44	0,02
	613		11,85	12,78	12,73	0,05
	715		12,60	12,03	12,03	0,00
	817		13,18	11,45	11,56	+0,11
53,08 g Pb	205	28,86	11,09	17,77	17,90	+0,13
	307		13,22	15,64	15,63	0,01
	409		14,81	14,05	13,98	0,07
	613		17,04	11,82	11,65	0,17
	817		18,47	10,39	10,07	0,32
40,89 g Bi	205	28,84	10,77	18,07	18,05	0,02
	307		12,69	16,15	16,15	0,00
	409		14,15	14,69	14,76	+0,07
	613		16,48	12,36	12,35	0,01
	817		17,80	11,04	10,92	0,12
37,52 g Cd	205	24,28	6,95	17,33	17,29	0,04
	307		8,90	15,38	15,37	0,01
	409		10,45	13,83	13,83	0,00
35,12 g Tl	205	23,61	4,79	18,82	18,98	+0,16
	307		6,88	16,73	16,80	+0,07
	409		8,54	15,07	15,19	+0,12
	613		10,90	12,71	12,61	0,10
	817		12,33	11,28	11,03	0,25
25,74 g Sb	409	38,57	23,89	14,68	14,52	0,16
	613		25,84	12,73	12,85	+0,12
	817		26,91	11,66	11,34	0,32

Versuchsreihe 9: Gold und Sauerstoff.

Metallmenge	Temp.	A.V.	Bür. Vol.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert
27,50 g Au	1021	48,70	39,49	9,21	9,20	0,01
	1123		39,91	8,79	8,68	0,11
	1225	48,70	39,32	8,33	8,22	0,11

Versuchsreihe 10: Silbergoldlegierungen und Sauerstoff.

Menge und Zusammensetzung der Legierung	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
5,00 g Ag	10	752	1123	43,13	24,46	18,11	10,33	7,78	0,04	0,56
0,29 g Au		752	970	28,53	8,55	19,92	10,91	9.01		
5,29		546		28,53	12,77	15,70	7,91	7,79		
	60	408			15,75	12,72	5,92	6,80		0,28
		252		13,20	4,05	9,09	3,66	5,43		
		160		9,44	2,70	6,70	2,32	4,38		
15,00 g Ag		763	1123	38,39	11,42	26,77	9,86	16,91		
1,68 g Au		483			18,14	20,05	6,24	13,81		
16,68	112	329		21,52	5,54	15,78	4,25	11,53		0,96
		239		16,82	3,61	13,01	3,09	9,92		
		180		14,04	2,78	11,10	2,33	8,77		
	20	760	1123	29,02	8,65	19,70	10,43	9,27	0,14	0,67
10,00 g Ag		760	1001	27,42	6,00	21,35	10,90	10,45		
2,50 g Au		540			10,60	16,75	7,57	9,18		
12,50	60	403			13,78	13,57	5,77	7,87		0,35
		262		14,17	3,98	10,12	3,75	6,37		
		171		10,67	2,99	7,61	2,45	5,16		
	20	764	1123	28,62	13,02	15,30	11,05	4,25	0,04	0,30
10,00 g Ag		763	1031	27,67	12,16	15,39	11,47	3,96		
6,67 g Au	60	564			15,65	11,90	8,49	3,41		0,46
16,67		440			17,87	9,68	6,62	3,06		
		289		10,25	3,32	6,83	4,35	2,48		
	15	761	1123	30,14	17,60	12,11	10,47	1,64	0,04	0,43
10,00 g Ag		761	1062	24,45	11,97	12,45	10,65	1,80		
12,22 g Au	45	551			15,14	9,29	7,70	1,59		0,09
22,22		429			17,01	7,42	6,00	1,42		
		302		7,94	2,47	5,45	4,22	1,23		

Versuchsreihe 11: Kupfer-Nickellegierungen und Wasserstoff.

Menge und Zusammensetzung der Legierung	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
57,70 g Cu	20	758	1225	26,40	11,85	14,05	9,15	4,90	0,11	0,50
0,17 g Ni	20		1327	27,27	11,75	14,84	8,88	5,96	0,15	0,68
58,87										
50,37 g Cu	25	757	1225	25,92	9,16	17,00	9,41	7,59	+0,05	+0,24
5,60 g Ni	20		1327	28,09	10,24	18,22	8,95	9,27	0,07	+0,37
55,97										
50,37 g Cu	25	757	1225	26,60	6,53	20,49	9,18	10,89	+0,11	+0,42
12,59 g Ni	20		1327	28,73	6,90	21,83	8,71	13,12	0,00	0,28
62,96										

Versuchsreihe 12: Kupfer-Platinlegierungen und Wasserstoff.

Menge und Zusammensetzung der Legierung	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
40,03 g Cu	20	758	1225	20,66	8,52	11,99	7,73	4,26	0,08	0,15
4,45 g Pt			1327	21,89	8,72	12,66	7,45	5,21	0,17	0,51
44,48										
40,03 g Cu	20	756	1225	22,01	9,27	12,41	7,79	4,62	0,09	0,33
10,01 g Pt		756	1327	20,76	6,65	13,35	7,51	5,84	0,18	0,76
50,04		542	1225	21,17	11,45	9,48	5,59	3,89	0,05	0,24
		328	1225	11,45	5,01	6,43	3,38	3,05	0,04	0,01
40,03 g Cu	20	755	1327	23,54	9,15	14,10	7,17	6,93	0,20	0,29
17,16 g Pt										
57,19										

Versuchsreihe 13: Kupfer-Silberlegierungen und Wasserstoff.

Menge und Zusammensetzung der Legierung	Versuchsdauer	Druck	Temp	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
77,73 g Cu	20	749	1123	22,27	7,79	14,48	9,28	5,20	0,03	0,00
8,64 g Ag		753	1225	20,68	4,52	15,22	8,57	6,65	0,06	0,94
86,37			1327	22,89	5,79	16,41	8,69	8,32	0,28	0,69
78,11 g Cu	20	746	1123	22,16	7,68	14,14	8,82	5,32	0,10	0,34
19,53 g Ag			1225	22,39	6,78	15,34	8,61	6,73	0,07	0,27
97,64			1327	21,49	4,45	16,62	8,24	8,38	0,10	0,42

Menge und Zusammensetzung der Legierung	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
78,11 g Cu	20	751	1021	22,79	10,15	12,45	8,84	3,61	0,20	0,19
33,48 g Ag			1123	23,33	9,37	13,46	8,57	4,89	0,17	0,50
111,59			1225	22,46	7,21	14,80	8,21	6,59	0,10	0,45
			1327	22,68	5,95	16,30	7,82	8,48	0,04	0,43
78,11 g Cu	20	753	919	24,77	12,50	11,94	9,22	2,72	0,13	0,33
78,11 g Ag			1021	22,96	9,91	12,84	9,02	3,82	0,07	0,21
156,22			1123	22,28	8,30	14,00	8,73	5,29	0,18	+0,02
			1225	21,50	6,36	14,28	8,36	6,62	0,22	0,16
10,00 g Cu	20	757	1021	22,16	11,16	9,98	9,68	0,30	0,12	1,02
90,00 g Ag			1123	21,20	10,24	10,09	9,34	0,75	0,10	0,87
100,00			1225	20,97	9,85	10,46	9,03	1,43	0,11	0,66

Versuchsreihe 14: Kupfer-Goldlegierungen und Wasserstoff.

Menge und Zusammensetzung der Legierung	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
49,82 g Cu	20	745	1123	21,57	10,41	10,96	7,58	3,38	0,06	0,20
5,54 g Au			1225	20,78	9,14	11,66	7,40	4,26	0,05	+0,02
55,36			1327	21,98	9,31	12,48	7,12	5,36	0,13	0,19
49,82 g Cu	20	748	1123	21,52	10,68	10,71	7,71	3,00	0,08	0,13
21,36 g Au			1225	21,88	10,59	11,32	7,50	3,82	0,05	+0,03
71,18			1327	20,95	8,68	12,24	7,24	5,00	0,14	0,03
	20	543	1123	22,05	13,68	8,07	5,59	2,48	0,05	0,30
		330		13,68	8,32	5,34	3,40	1,94	0,02	0,02
49,82 g Cu	20	755	1123	21,58	11,17	10,22	7,74	2,48	0,09	0,19
49,82 g Au			1225	21,92	11,18	10,75	7,44	3,31	0,02	+0,01
99,64			1327	22,92	11,71	11,36	7,15	4,21	0,09	+0,15

Versuchsreihe 15: Kupfer-Zinnlegierungen und Wasserstoff.

Menge und Zusammensetzung der Legierung	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A.V.	E.V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
64,13 g Cu	20	753	1021	22,90	10,63	12,18	9,20	2,98	0,10	0,09
7,13 g Sn			1123	23,50	10,25	12,70	8,88	3,82	0,15	0,55
71,26			1225	23,49	9,48	13,57	8,56	5,01	0,08	0,44
			1327	23,60	8,62	14,46	8,21	6,25	0,16	0,52
	20	291	1123	14,28	8,44	5,75	3,44	2,31	0,03	0,09
		474		15,94	7,00	8,60	5,62	2,98	0,05	0,34
		1018		36,69	19,67	16,66	12,03	4,63	0,07	0,36

Menge und Zusammensetzung der Legierung	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A. V.	E. V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
64,13 g Cu	20	764	919	23,92	12,36	11,37	9,59	1,78	0,11	0,19
16,03 g Sn			1021	23,79	11,92	11,68	9,35	2,33	0,10	0,19
80,26			1123	23,88	11,49	12,00	9,06	2,94	0,13	0,39
		763	1225	24,43	11,08	12,90	8,67	4,23	0,17	0,45
			1327	24,66	10,13	13,78	8,25	5,53	0,25	0,75
64,13 g Cu	20	762	919	22,72	12,18	10,41	9,21	1,20	0,05	0,13
27,45 g Sn			1021	22,47	11,79	10,54	8,88	1,66	0,06	0,16
91,58			1123	23,85	12,75	10,79	8,48	2,31	0,12	0,31
			1225	23,67	12,13	11,43	8,10	3,33	0,09	0,11
			1327	24,19	11,65	12,33	7,70	4,63	0,16	0,21
	20	349	1225	16,99	11,01	5,84	3,71	2,13	0,04	0,14
		535		16,49	7,93	8,37	5,69	2,68	0,09	0,19
64,13 g Cu	20	751	919	23,75	13,62	10,04	9,29	0,85	0,04	0,09
42,76 g Sn			1021	23,01	12,94	10,04	8,81	1,23	0,09	0,03
106,89			1123	21,90	11,72	10,16	8,35	1,81	0,05	0,02
		752	1225	23,21	12,57	10,48	7,94	2,54	0,12	0,16
			1327	22,71	11,43	10,94	7,52	3,42	0,09	0,34
64,13 g Cu	20	759	919	22,94	13,38	9,44	8,88	0,56	0,05	0,12
64,13 g Sn		758	1021	23,39	13,90	9,44	8,38	1,06	0,02	0,05
128,26		757	1123	23,10	13,31	9,57	7,98	1,59	0,06	0,22
		756	1225	23,48	13,43	9,98	7,54	2,44	0,07	0,02
		756	1327	24,15	13,47	10,36	7,15	3,21	0,10	0,32
64,13 g Cu	20	749	919	24,66	14,55	9,86	9,25	0,61	0,02	0,25
96,21 g Sn			1021	24,04	14,02	9,81	8,85	0,96	0,05	0,21
160,34			1123	22,98	12,59	9,88	8,43	1,45	0,05	0,51
			1225	23,43	12,74	10,25	8,01	2,24	0,10	0,44
			1327	23,47	12,32	10,65	7,67	2,98	0,12	0,50

Versuchsreihe 16:

Kupfer-Aluminiumlegierungen und Wasserstoff.

Menge und Zusammensetzung der Legierung	Versuchsdauer	Druck	Temp.	A. V.	E. V.	Frei + absorbiert	Frei	Absorbiert	Rückgang	Verlust
41,60 g Cu	20	758	1123	21,35	9,87	11,19	9,96	1,23	0,09	0,29
4,92 g Al			1225	23,02	9,59	11,35	9,58	1,76	0,06	0,24
46,52			1327	22,50	10,88	11,50	9,35	2,17	0,04	0,12
41,60 g Cu	15	752	1123	22,92	13,04	9,98	9,04	0,94	0,02	+0,10
10,40 g Al			1225	22,53	12,66	9,95	8,66	1,29	0,03	+0,08
52,00			1327	21,49	11,52	10,07	8,38	1,69	0,10	+0,10

Vita.

Ich, Wilhelm Krumbhaar, evang.-luther. Konfession, wurde am 7. Juli 1887 zu Hamburg geboren. Nach erhaltenem Elementarunterricht trat ich in das Realgymnasium zu Hamburg ein, das ich Ostern 1906 mit dem Maturitätszeugnis verließ. Behufs Studiums der Chemie bezog ich sodann die Universität Jena vom Sommersemester 1906 bis 1908, hierauf die Universität Leipzig vom Wintersemester 1908/09 bis inkl. Wintersemester 1909/10. In Jena bestand ich im Juli 1908 das für Chemiker vorgeschriebene Verbandsexamen